ZEITSCHRIFT FÜR PHYSIKALISCHE CHEMIE

STÖCHIOMETRIE UND VERWANDTSCHAFTSLEHRE

BEGRÜNDET VON

WILH. OSTWALD UND J. H. VAN 'T HOFF

UNTER MITWIRKUNG VON

S. ARRHENIUS IN STOCKHOLM, E. BECKMANN IN GROSS-LICHTERFELDE, G. BREDIG IN KARLSRUHE I. B., E. COHEN IN UTRECHT, H. GOLDSCHMIDT IN KRISTIANIA, F. HABER IN DAHLEM, A. HANTZSCH IN LEIPZIG, A. HORSTMANN IN HEIDELBERG, H. C. JONES IN BALTIMORE, M. LE BLANC IN LEIPZIG, H. LE CHATELIER IN PARIS, O. LEHMANN IN KARLSRUHE, W. NERNST IN BERLIN, A. A. NOYES IN BOSTON, O. PETTERSSON IN STOCKHOLM, L. PFAUNDLER IN GRAZ, SIR W. RAMSAY IN LONDON, TH. W. RICHARDS IN CAMBRIDGE, R. SCHIFF IN PISA, T. E. THORPE IN LONDON, P. WALDEN IN RIGA, R. WEGSCHEIDER IN WIEN

SOWIE ANDEREN FACHGENOSSEN

HERAUSGEGEBEN VON

WILHELM OSTWALD

EMER. PROFESSOR D. UNIVERSITÄT ZU LEIPZIG

GESCHÄFTSFÜHRENDER HERAUSGEBER

CARL DRUCKER

XCI. BAND, 6. HEFT

MIT [illegible] FIGUREN IM TEXT



LEIPZIG

VERLAG VON WILHELM ENGELMANN

1916

Ausgegeben am 10. Oktober 1916. Preis des Bandes (6 Hefte) M. 22.—.

Inhalt

Seite

Bücherschau.

Die Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes und die Theorie der Kapillarschicht.

Von

G. Bakker.

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 14. 7. 16.)

§ 1. Eine Eigenschaft der Zustandsgleichung.

In einer vorhergehenden Arbeit[1]) habe ich folgende Interpretation der theoretischen Isotherme gegeben:

Konstruiert man in dem Diagramm der Isotherme (Fig. 1) für jede kugelschalenförmige Kapillarschicht, welche ein

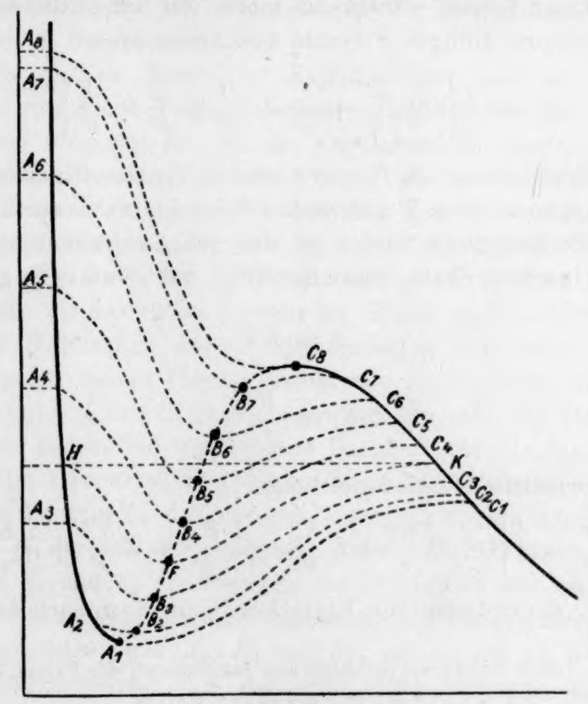


Fig. 1.

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 375 (1915).

kugelförmiges Flüssigkeitströpfchen oder eine kugelförmige Dampfblase umhüllt, den Punkt, der durch seine Koordinaten den Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht und das spezifische Volumen dieser Kapillarschicht darstellt, so bildet die Gesamtheit dieser Punkte gerade den labilen Teil der theoretischen Isotherme.

Wir wollen diesen Satz und seine Folgerungen durch Berechnungen prüfen. Die van der Waalssche Zustandsgleichung können wir hier nicht brauchen, denn trotz des grossen qualitativen Wertes, den die van der Waalssche Gleichung offenbart, und den scheinbaren Charakter der wirklichen, weicht sie zahlenmässig stark von ihnen ab. Für quantitative Untersuchungen ist es also nötig, die van der Waalssche Gleichung zu verlassen[1]).

Als Zustandsgleichung wollen wir die Gleichung von Kamerlingh Onnes benutzen. Diese Gleichung ist so gewählt, dass die Koeffizienten sich über den grössten Teil des von den Beobachtungen umfassten Temperaturgebietes mit genügender Sicherheit bestimmen lassen. Die Glieder dieser Formel werden zu einem nur innerhalb des Gebietes der Beobachtung gültigen Polynom zusammengezogen:

$$pv = A\left\{1 + \frac{B}{v} + \frac{C}{v^2} + \frac{D}{v^4} + \frac{E}{v^6} + \frac{F}{v^8}\right\}^{2)}. \qquad (1)$$

Die Koeffizienten A, B, usw. werden Virialkoeffizienten genannt und als Polynome nach T dargestellt; dabei ist, wenn durch geeignete Experimente festgestellt worden ist, dass die Avogadrosche Skala mit der Kelvinschen Skala zusammenfällt, was Kamerlingh Onnes voraussetzt:

$$A = RT$$

zu setzen.

Mit
$$K_4 = \frac{RT_k}{p_k v_k}$$

wird die reduzierte Zustandsgleichung:

$$\mathfrak{p}\frac{\mathfrak{v}}{K_4} = \mathfrak{t}\left\{1 + \mathfrak{B}\frac{K_4}{\mathfrak{v}} + \mathfrak{C}\frac{K_4^2}{\mathfrak{v}^2} + \mathfrak{D}\frac{K_4^4}{\mathfrak{v}^4} + \mathfrak{E}\frac{K_4^6}{\mathfrak{v}^6} + \mathfrak{F}\frac{K_4^8}{\mathfrak{v}^8}\right\},$$

wo $\mathfrak{B}$, $\mathfrak{C}$..., die reduzierten Virialkoeffizienten, nach dem Muster:

---

[1]) Vgl. Léon Schames, Arbeiten aus den Gebieten der Physik, Mathematik, Chemie, S. 287—306. Julius Elster und Hans Geitel.

[2]) Vgl. H. Kamerlingh Onnes u. W. H. Keesom, Enzyklopädie der mathematischen Wissenschaften. Art. V, 10, S, 728 usw.

$$\mathfrak{B} = \mathfrak{b}_1 + \frac{\mathfrak{b}_2}{\mathfrak{t}} + \frac{\mathfrak{b}_3}{\mathfrak{t}^2} + \frac{\mathfrak{b}_4}{t^4} + \frac{\mathfrak{b}_5}{t^6}$$

gebildet sind.

Die Koeffizienten sind so gewählt, dass sie sich bei den Beobachtungen von Amagat über H_2, O_2, N_2, $C_4H_{10}O$, von Ramsay und Young über $C_4H_{10}O$ und von Young über Isopentan möglichst anschliesst.

Weiter sind noch abgesondert für H_2 zwischen 0 und 200·25°, für N_2 zwischen 0 und 199·5°, für O_2 zwischen 0 und 258° und für CO_2 zwischen 0 und 258° die Koeffizienten des Polynoms berechnet:

$$pv_A = A + \frac{B}{v_A} + \frac{C}{v_A^2} + \frac{D}{v_A^4} + \frac{E}{v_A^6} + \frac{F}{v_A^8}, \tag{2}$$

wo:
$$v_A = \frac{10^{-3}}{\varrho} 1{\cdot}9771$$

und ϱ die Dichte darstellt. (ϱ = Gramm pro ccm.)

Für CO_2 sind für vier Temperaturen in das Sättigungsgebiet die Virialkoeffizienten $A, B \ldots$ berechnet[1]). Wir können deshalb unseren Satz prüfen an Kohlensäure.

Da die mittlere Dichte der Kapillarschicht oder ihr reziproker Wert, das spezifische Volumen selbstverständlich von der Lage der Kugelflächen abhängig ist, die die Kapillarschicht begrenzen, könnte man meinen, dass mein Satz inhaltlos sei. Hierzu bemerke ich, dass der Wert meines Satzes hierin besteht, dass man die Grenzen der Kapillarschicht so wählen kann, dass gleichzeitig ihr spezifisches Volumen und der Druck in der Längsrichtung durch einen Punkt des labilen Teiles der Isotherme gegeben ist. Weiter ergibt sich, dass eine Weise von Begrenzung besteht, die sozusagen sich selbst aufdrängt. Der Angelpunkt meiner Theorie besteht also im folgenden: wenn z. B. in der Fig. 1 A_6, B_6 und C_6 Punkte darstellen bzw. auf den Flüssigkeitsast, auf dem labilen Teil und auf dem Dampfast, für die das thermodynamische Potential denselben Wert hat, so geben die Koordinaten des Punktes B_6 den Zustand einer gekrümmten Kapillarschicht an (Druck in der Längsrichtung und spezifisches Volumen), während die Punkte A_6 und C_6 die Zustände der Flüssigkeit und des Dampfes, zwischen denen die Kapillarschicht liegt, angeben (Flüssigkeitstropfen). Für die Dreizahlpunkte, wie A_3, B_3 und C_3, wo A_3 und C_3 unterhalb des geradlinigen Stückes HK der empirischen Isotherme liegen und

[1]) Verslagen K. A. van Wetenschappen te Amsterdam, 29. Juni 1901, S. 136 bis 158.

wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat, gilt eine ähnliche Bemerkung wie oben, aber nur bezüglich einer Dampfblase.

Selbstverständlich können die flüssige bzw. dampfförmige Phase niemals durch eine mathematische Fläche getrennt sein. Vielmehr gibt es einen schnellen kontinuierlichen Wechsel durch eine Trennungsschicht, nämlich durch die oben betrachtete Kapillarschicht. Wir wollen trotzdem eine Fläche als mathematische Grenzfläche zwischen den beiden genannten Phasen definieren. Diese Fläche wählen wir nämlich so, dass, wenn die Kapillarschicht weggenommen würde und die homogenen Phasen der Flüssigkeit bzw. des Dampfes bis zu dieser Fläche fortgesetzt würden, die Gesamtmasse der Materie sich nicht änderte. Solch eine Definition der Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf können wir nicht allein für eine ebene, sondern auch für eine gekrümmte Begrenzung durchführen. Bei einer kugelförmigen Flüssigkeitsmasse bzw. Dampfmasse soll der Radius dieser Fläche der Radius des Flüssigkeitströpfchens bzw. der Dampfblase heissen. In Fig. 1 stellt die Kurve $A_8HA_1FC_8KC_1$ eine Isotherme dar[1]). H und K stellen die flüssige bzw. dampfförmige Phase bei ebener Begrenzung (also getrennt durch eine ebene Kapillarschicht) dar. Das thermodynamische Potential hat nun in den Punkten H und K denselben Wert. Es gibt aber auf der Isotherme zwischen H und K noch einen dritten Punkt F, wo das thermodynamische Potential wieder denselben Wert hat als in H und K. Ich fand nun, dass der Druck in F gleich an den Druck in der Längsrichtung der zugehörigen Kapillarschicht gesetzt werden kann[2]). Ich habe diesen Druck durch $\overline{p}_T$ angegeben, weil er ein mittlerer Druck ist. Wir wollen aber hier den Strich weglassen und einfach schreiben: p_T. Die drei Punkte H, F und K bestimmen also eindeutig den Zustand von drei Phasen, deren thermodynamische Potentiale denselben Wert haben: zwei homogene Phasen H und K und die Kapillarschicht zwischen ihnen. Man kann aber weiter gehen und die Betrachtung in der folgenden Weise verallgemeinern:

Jede Dreizahl Punkte, wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat, wie $A_7B_7C_7$, entspricht, wenn A_7 und C_7 oberhalb des geradlinigen Stückes HK der empirischen Isotherme liegen, einem Flüssigkeitströpfchen derart, dass der Zustand innerhalb dieses Tröpfchens, des Dampfes, welchen es umhüllt, und der Zustand der Kapillarschicht

---

[1]) Beziehung zwischen Druck und Volumen.

[2]) Hiermit ist die Kapillarschicht gemeint, welche sich zwischen den homogenen Phasen H und K befindet.

zwischen ihnen, durch die Lage dieser Dreizahl Punkte eindeutig bestimmt ist. Die Ordinaten dieser Dreizahl Punkte geben nämlich den Druck und den reziproken Wert der Dichte in der Flüssigkeit, in dem Dampf und in der Kapillarschicht[1]). Ebenso entspricht jeder Dreizahl Punkte, wie A_3, B_3, C_3, wo A_3 und C_3 unterhalb des geradlinigen Stückes HK der empirischen Isotherme liegen, während wieder das thermodynamische Potential in diesen Punkten denselben Wert hat, eine kugelförmige Dampfblase. Der Zustand dieser Dampfblase, der Kapillarschicht und der Flüssigkeit, welche die Dampfblase umhüllt, ist wieder durch die Lage der Dreizahl Punkte A_3, B_3 und C_3 eindeutig bestimmt.

Die Punkte des labilen Teiles der Isotherme zwischen A_1 und F geben also durch ihre Lage den mittleren Druck und die mittlere Dichte[2]) der Kapillarschichten einer Reihe von Dampfblasen. Punkt A_1 entspricht der kleinsten Flüssigkeitsdichte. Wird die Dichte noch kleiner, so entstehen Dampfblasen maximaler Krümmung. In F hat man die gewöhnliche ebene Kapillarschicht. Die Punkte zwischen F und C_8 geben ebenso durch ihre Lage den mittleren Druck und die mittlere Dichte der Kapillarschichten einer Reihe von Flüssigkeitströpfchen. In der unmittelbaren Nähe von C_8 (links) liegt der Punkt, der durch seine Lage den Zustand der Kapillarschicht des Flüssigkeitströpfchens maximaler Krümmung gibt.

Mein Satz involviert aber die Bedingung, dass die Grenze der Kapillarschichten so genommen wird, dass für die ebene Kapillarschicht ihre mittlere Dichte (ϱ) die halbe Summe der Dichten der Flüssigkeit (ϱ_1) und des Dampfes (ϱ_2) ist. Soll also mein Satz richtig sein, so muss also die Dichte in F, die halbe Summe der Dichten in H und K sein. Das involviert deshalb folgende Eigenschaft der Isotherme:

Für die drei homogenen Phasen (Fig. 1) H, F und K, von welchen zwei stabil sind und die (gewöhnliche) gesättigte Flüssigkeit bzw. Dampf bilden, während eine labil ist (F), hat das thermodynamische Potential denselben Wert. Die Dichte der dritten Phase (F) ist die halbe Summe der Dichten der zwei stabilen Phasen, oder: die Ordinaten A, R und B der Punkte H, F und K liegen harmonisch mit O auf der V-Achse. (Fig. 2.)

---

[1]) Für die Kapillarschicht kommt eine mittlere Dichte in Betracht.

[2]) Die mittlere Dichte ist nämlich der reziproke Wert des spezifischen Volumens.

Prüfen wir nun diese erste Folgerung unseres Satzes an Kohlensäure mit Hilfe der Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes.

Erstens wollen wir uns aber überzeugen, dass der Teil der Isotherme HA_1FC_3K (Fig. 1) oder $HGFPK$ (Fig. 2) nach der Formel

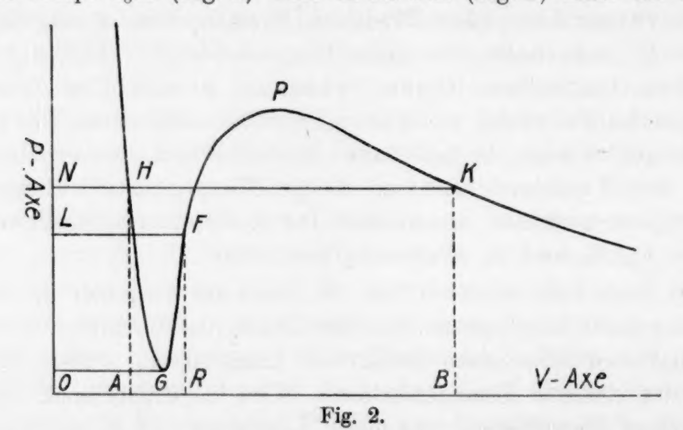


Fig. 2.

von Kamerlingh Onnes wirklich die in Fig. 1 und Fig. 2 ähnliche Form hat. Hierzu berechnen wir z. B. für die Isotherme von 20° den Drucken für verschiedene Dichten zwischen ϱ_1 und ϱ_2 (ϱ_1 = Flüssigkeitsdichte in H, ϱ_2 = Dampfdichte in K). Wir wählen die Dichten: ϱ_1, $0{\cdot}9\varrho_1 + 0{\cdot}1\varrho_2$, $0{\cdot}8\varrho_1 + 0{\cdot}2\varrho_2$ usw. bis ϱ_2. Stellt allgemein ϱ die Dichte[1]) dar und setzt man:

$$v_A = \frac{10^{-3}}{\varrho} \cdot 1{\cdot}9771,$$

so hat man nach Kamerlingh Onnes für den Druck p für Kohlensäure bei 20°:

$$\left.\begin{aligned} pv_A = 1{\cdot}08083 - \frac{6{\cdot}4155\,.\,10^{-3}}{v_A} + \frac{13{\cdot}585\,.\,10^{-6}}{v_A^2} - \frac{38{\cdot}984\,.\,10^{-12}}{v_A^4} \\ + \frac{119{\cdot}72\,.\,10^{-18}}{v_A^6} - \frac{30{\cdot}025\,.\,10^{-24}}{v_A^8}. \end{aligned}\right\} \quad (3)$$

Die Koeffizienten sind berechnet nach den Beobachtungen von Amagat.

Für ϱ_1 und ϱ_2 wird also: $p = 56{\cdot}3$ Atm. Wir schreiben:

$$p_N = 56{\cdot}3 \text{ Atm.},$$

da der Druck in der Kapillarschicht senkrecht auf ihrer Oberfläche nun auch p_N ist. [Den (mittleren) Druck in der Kapillarschicht parallel ihrer Oberfläche haben wir durch p_T dargestellt.]

[1]) Gramm pro ccm.

Berechnen wir nun den Druck für die Dichte:

$$\varrho = 0{\cdot}9\varrho_1 + 0{\cdot}1\varrho_2 = 0{\cdot}7084.$$

Nach Amagat ist nämlich $\varrho_1 = 0{\cdot}766$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}190$. Wir erhalten also:

$$v_A = \frac{10^{-3}}{0{\cdot}7084} \cdot 1{\cdot}9771 \quad \text{oder} \quad \log v_A = 0{\cdot}4457500 - 3\,.$$

Formel (3) gibt nun:

$$p_N v_A = 1{\cdot}08083 - 2{\cdot}30401 + 1{\cdot}74405 - 0{\cdot}64252 + 0{\cdot}25332$$
$$- 0{\cdot}00368 = 3{\cdot}07820 - 2{\cdot}95021 = 0{\cdot}12799\,.$$

Also: $\log p_N v_A = 0{\cdot}1071760 - 1,$

und hieraus: $p_N = 45{\cdot}85$ Atm.

Für $\varrho = 0{\cdot}8\varrho_1 + 0{\cdot}2\varrho_2 = 0{\cdot}6508$ erhalten wir:

$$\log v_A = 0{\cdot}4825811 - 3$$

und:

$$p_N v_A = 1{\cdot}08083 - 2{\cdot}11175 + 1{\cdot}4720 - 0{\cdot}45768 + 0{\cdot}15229$$
$$- 0{\cdot}00414 = 2{\cdot}70512 - 2{\cdot}57357 = 0{\cdot}13155.$$

$$\log p_N v_A = 0{\cdot}1190909 - 1\,; \quad p_N = 43{\cdot}302 \text{ Atm.}$$

Für $\varrho = 0{\cdot}7\varrho_1 + 0{\cdot}3\varrho_2 = 0{\cdot}5932$ wird:

$$\log v_A = 0{\cdot}5228275 - 3,$$

$$p_N v_A = 1{\cdot}08083 - 1{\cdot}92488 + 1{\cdot}22294 - 0{\cdot}31592 + 0{\cdot}08734$$
$$- 0{\cdot}00197 = 2{\cdot}39111 - 2{\cdot}24277 = 0{\cdot}14834\,.$$

$$\log p_N v_A = 0{\cdot}1712583 - 1\,; \quad p_N = 44{\cdot}507 \text{ Atm.}$$

Für $\varrho = 0{\cdot}6\varrho_1 + 0{\cdot}4\varrho_2 = 0{\cdot}5356$ wird:

$$\log v_A = 0{\cdot}5671880 - 3,$$

$$p_N v_A = 1{\cdot}08083 - 1{\cdot}73797 + 0{\cdot}99697 - 0{\cdot}20996 + 0{\cdot}04732$$
$$- 0{\cdot}00087 = 2{\cdot}12512 - 1{\cdot}94880 = 0{\cdot}17632\,.$$

$$\log p_N v_A = 0{\cdot}2463016 - 1\,; \quad p_N = 47{\cdot}766 \text{ Atm.}$$

Für $\varrho = 0{\cdot}5\varrho_1 + 0{\cdot}5\varrho_2 = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$ wird $p_N = 51{\cdot}789$ Atm., wie schon in meiner vorhergehenden Arbeit berechnet ist[1]).

Für $\varrho = 0{\cdot}4\varrho_1 + 0{\cdot}6\varrho_2 = 0{\cdot}4204$ wird:

$$\log v_A = 0{\cdot}6723659 - 3$$

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 589 (1916). Dieser Wert 51·789 Atm. soll nun nach unserer Theorie auch den Druck in der Längsrichtung der ebenen Kapillarschicht angeben.

und:

$$p_N v_A = 1{\cdot}08083 - 1{\cdot}36415 + 0{\cdot}61422 - 0{\cdot}07969 + 0{\cdot}011065$$
$$- 0{\cdot}000125 = 1{\cdot}706115 - 1{\cdot}443965 = 0{\cdot}26215;$$

$$\log p_N v_A = 0{\cdot}4185499 - 1; \quad p_N = 55{\cdot}742 \text{ Atm.}$$

Für $\varrho = 0{\cdot}3\varrho_1 + 0{\cdot}7\varrho_2 = 0{\cdot}3628$ ist:

$$\log v_A = 0{\cdot}7363613 - 3$$

und:

$$p_N v_A = 1{\cdot}08083 - 1{\cdot}17725 + 0{\cdot}45744 - 0{\cdot}04420 + 0{\cdot}00457$$
$$- 0{\cdot}00004 = 1{\cdot}54284 - 1{\cdot}22149 = 0{\cdot}32135;$$

$$\log p_N v_A = 0{\cdot}5069783 - 1; \quad p_N = 59{\cdot}104 \text{ Atm.}$$

Für $\varrho = 0{\cdot}2\varrho_1 + 0{\cdot}8\varrho_2 = 0{\cdot}3052$ wird:

$$\log v_A = 0{\cdot}8114441 - 3$$

und:

$$p_N v_A = 1{\cdot}08083 - 0{\cdot}990355 + 0{\cdot}32372 - 0{\cdot}0221365$$
$$+ 0{\cdot}00162 = 1{\cdot}40617 - 1{\cdot}01249 = 0{\cdot}39368;$$

$$\log p_N v_A = 0{\cdot}5951434 - 1, \quad p_N = 60{\cdot}772 \text{ Atm.}$$

Für $\varrho = 0{\cdot}1\varrho_1 + 0{\cdot}9\varrho_2 = 0{\cdot}2476$ ist:

$$\log v_A = 0{\cdot}9022780 - 3$$

und wir finden:

$$p_N v_A = 1{\cdot}08083 - 0{\cdot}80342 + 0{\cdot}21306 - 0{\cdot}00959$$
$$+ 0{\cdot}00046 = 1{\cdot}29435 - 0{\cdot}81301 = 0{\cdot}48134;$$

$$\log p_N v_A = 0{\cdot}6824520 - 1 \quad \text{und} \quad p_N = 60{\cdot}28 \text{ Atm.},$$

während für $\varrho_2 = 0{\cdot}190$ wieder:

$$p_N = 56{\cdot}3 \text{ Atm.}$$

Resumierend also:

p_N:	56·3,	45·85,	43·302,	44·507,	47·766,	51·789,
ϱ:	0·766,	0·7084,	0·6508,	0·5932,	0·5356,	0·478,
p_N:	55·742,	59·104,	60·772,	60·28,	56·3	
ϱ:	0·4204,	0·3628,	0·3052,	0·2476,	0·190	

Hieraus könnten wir schon mit grosser Wahrscheinlichkeit schliessen, dass der betrachtete Teil der Isotherme die gewünschte Form hat. Indessen ist es für weitere Untersuchungen notwendig, für eine grosse Zahl Densitäten das thermodynamische Potential zu berechnen. Diese Berechnungen, die weiter unten ausgeführt werden, lassen keinen Zweifel übrig.

Durch Differenzierung von (1) erhalten wir:

$$v_A \frac{dp}{dv_N} = -\frac{1{\cdot}08083}{v_A} + \frac{12{\cdot}831\,.\,10^{-3}}{v_A^2} - \frac{40{\cdot}755\,.\,10^{-6}}{v_A^3} + \frac{194{\cdot}92\,.\,10^{-12}}{v_A^5} - \frac{838{\cdot}04\,.\,10^{-18}}{v_A^7} + \frac{270{\cdot}225\,.\,10^{-24}}{v_A^9}. \quad (4)$$

Wenn wir $\int v_A\,dp$ als das thermodynamische Potential μ betrachten, so finden wir für eine Dichte $\varrho = 0{\cdot}66$ (bei 20°):

$$\frac{d\mu}{dv_A} = -360{\cdot}805 + 1429{\cdot}85 - 1516{\cdot}10 + 808{\cdot}04 - 387{\cdot}144 + 13{\cdot}911 = -2264{\cdot}049 + 2251{\cdot}80 = -12{\cdot}25.$$

Für eine Dichte $\varrho = 0{\cdot}6508$:

$$\frac{d\mu}{dv_A} = -355{\cdot}775 + 1390{\cdot}25 - 1453{\cdot}55 + 753{\cdot}27 - 350{\cdot}911 + 12{\cdot}2605 = -2160{\cdot}23 + 2155{\cdot}98 = -4{\cdot}25.$$

Für eine Dichte $\varrho = 0{\cdot}65$ erhalten wir:

$$\frac{d\mu}{dv_A} = -355{\cdot}34 + 1386{\cdot}85 - 1448{\cdot}22 + 748{\cdot}653 - 347{\cdot}90 + 12{\cdot}125 = -2151{\cdot}46 + 2147{\cdot}63 = -3{\cdot}83.$$

Für $\varrho = 0{\cdot}63$ erhalten wir:

$$\frac{d\mu}{dv_A} = -344{\cdot}405 + 1302{\cdot}72 - 1318{\cdot}61 + 640{\cdot}348 - 279{\cdot}543 + 9{\cdot}1525 = -1942{\cdot}558 + 1952{\cdot}2205 = +10{\cdot}662.$$

Der Minimumwert des Druckes gehört also zu einer Dichte zwischen 0·63 und 0·65.

Für $\varrho = 0{\cdot}64$ wird:

$$\frac{d\mu}{dv_A} = -349{\cdot}872 + 1344{\cdot}51 - 1382{\cdot}24 + 692{\cdot}812 - 312{\cdot}122 + 10{\cdot}546 = -2044{\cdot}234 + 2047{\cdot}868 = +3{\cdot}634.$$

Die gefragte Dichte liegt deshalb zwischen 0·64 und 0·65.

Die Berechnung von p für $\varrho = 0{\cdot}6504$ gibt:

$$\log v_A = 0{\cdot}4828481 - 3$$

und:

$$pv_A = 1{\cdot}08083 - 2{\cdot}1105 + 1{\cdot}47015 - 0{\cdot}45655 + 0{\cdot}15173 - 0{\cdot}00412 = 2{\cdot}70271 - 2{\cdot}57117 = 0{\cdot}13154;$$

$$\log pv_A = 0{\cdot}1190578 - 1,$$

und hieraus: $p_N = 43{\cdot}272$ Atm.

Für $\varrho = 0{\cdot}65$ erhalten wir:

$$\log v_A = 0{\cdot}4831152 - 3$$

und:

$$pv_A = 1{\cdot}08083 - 2{\cdot}10921 + 1{\cdot}46835 - 0{\cdot}455435 + 0{\cdot}15117$$
$$- 0{\cdot}004098 = 2{\cdot}70035 - 2{\cdot}56874 = 0{\cdot}1316;$$

$$\log pv_A = 0{\cdot}1192889 - 1$$

und also: $$p_N = 43{\cdot}259 \text{ Atm.}$$

Für $\varrho = 0{\cdot}6508$ fanden wir oben schon:

$$p_N = 43{\cdot}302.$$

Aus obigen Berechnungen geht genügend hervor, dass auch in der Nähe des Minimums von p die Formel von Kamerlingh Onnes eine einfache Gestalt an der Isotherme gibt, und dass das Minimum von p in der Nähe von $\varrho = 0{\cdot}64$ liegt.

Wir können $\varrho = 0{\cdot}645$ als diese Dichte betrachten, denn für $\varrho = 0{\cdot}645$ wird:

$$\log v_A = 0{\cdot}4864689 - 3$$

und weiter:

$$pv_A = 1{\cdot}08083 - 2{\cdot}09296 + 1{\cdot}44584 - 0{\cdot}44158 + 0{\cdot}14433$$
$$- 0{\cdot}00385 = 2{\cdot}67100 - 2{\cdot}53839 = 0{\cdot}13261;$$

$$\log pv_A = 0{\cdot}1225763 - 1; \quad p_N = 43{\cdot}2621,$$

während wir oben für $\varrho = 0{\cdot}65$ und $0{\cdot}6504$ fanden:

$$p_N = 43{\cdot}259 \quad \text{bzw.} \quad 43{\cdot}272 \text{ Atm.}$$

Untersuchen wir die Isotherme in der Nähe des Maximums. Für die Densitäten $\varrho = 0{\cdot}3628$, $0{\cdot}3052$ und $0{\cdot}2476$ fanden wir oben für den zugehörigen Druck: 59·104, 60·772 bzw. 60·28. Das Maximum des Druckes liegt deshalb in der Nähe von 60 Atm. Für die Dichte $\varrho = 0{\cdot}3052$ erhalten wir mit Hilfe von (4):

$$\frac{d\mu}{dv_A} = -166{\cdot}845 + 305{\cdot}755 - 149{\cdot}882 + 17{\cdot}0862 - 1{\cdot}75045$$
$$+ 0{\cdot}0134 = -318{\cdot}4774 + 322{\cdot}8546 = +4{\cdot}377.$$

Der Maximumwert von p ist also grösser als 60·772 Atm. und die zugehörige Dichte kleiner als 0·3052. Für die Dichte $\varrho = 0{\cdot}2476$ fanden wir schon $p_N = 60{\cdot}28$. Wir untersuchen nun die Dichte $\varrho = 0{\cdot}28$. Das gibt mit Hilfe von Formel (4):

$$\frac{d\mu}{dv_A} = -153{\cdot}069 + 257{\cdot}345 - 115{\cdot}763 + 11{\cdot}1046 - 0{\cdot}9576$$
$$+ 0{\cdot}0062 = -269{\cdot}7896 + 268{\cdot}4558 = -1{\cdot}3338.$$

Für $\varrho = 0{\cdot}29$ erhalten wir:

$$\frac{d\mu}{dv_A} = -158{\cdot}535 + 276{\cdot}057 - 128{\cdot}614 + 13{\cdot}2344 - 1{\cdot}224$$
$$+ 0{\cdot}0085 = -288{\cdot}373 + 289{\cdot}3999 = +0{\cdot}927\,.$$

Wir schliessen hieraus, dass der Maximumdruck zu $\varrho = 0{\cdot}286$ gehört.

Diese Dichte gibt:

$$\log v_A = 0{\cdot}8396426 - 3\,,$$

und mit Hilfe von (3) finden wir für den Maximumdruck:

$$p v_A = 1{\cdot}08083 - 0{\cdot}928085 + 0{\cdot}28430 - 0{\cdot}017073$$
$$+ 0{\cdot}001097 = 1{\cdot}36623 - 0{\cdot}94517 = 0{\cdot}42106\,;$$
$$\log p v_A = 0{\cdot}6243440 - 1\,,$$

und hieraus: $p = 60{\cdot}912 \text{ Atm.} = p_{\max.}$ $\qquad (\varrho = 0{\cdot}286)$

Aus obigen Betrachtungen geht also hervor, dass die Isotherme von 20° die eigenartige, einfach wellenförmige Gestalt hat, welche schon durch James Thomson vermutet ist. Für weitere Untersuchungen erhalten wir unten auch Berechnungen für 0, 10 und 30°, die eindeutig feststellen, dass die Isotherme von Kamerlingh Onnes wirklich eine Form hat wie in Fig. 1 und Fig. 2.

Nachdem wir uns nun hiervon überzeugt haben, untersuchen wir weiter unseren Satz, der aussagt, dass das thermodynamische Potential μ für die Dichte: $\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$ denselben Wert haben muss als für die Punkte H und K (Fig. 1 oder 2), wofür ϱ_1 bzw. ϱ_2 die Dichten sind, oder wie man auch sagen kann: wenn ϱ_1 die „gewöhnliche“ Dichte der Flüssigkeit, ϱ_2 die des gesättigten Dampfes, $\mu(\varrho_1)$ und $\mu(\varrho_2)$ die Werte des thermodynamischen Potentials für die Flüssigkeit bzw. den Dampf darstellen, so hat man:

$$\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2) = \mu\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right). \qquad (5)$$

Untersuchen wir erstens die Isotherme von 0°.

Die Gleichung von Kamerlingh Onnes wird für Kohlensäure bei 0°:

$$p v_A = 1{\cdot}00706 - \frac{7{\cdot}0409\,.\,10^{-3}}{v_A} + \frac{14{\cdot}904\,.\,10^{-6}}{v_A^2} - \frac{43{\cdot}362\,.\,10^{-12}}{v_A^4}$$
$$+ \frac{120\,.\,10^{-18}}{v_A^6} - \frac{32{\cdot}605\,.\,10^{-24}}{v_A^8}\,;$$

Hierbei ist immer: $v_A = \frac{10^{-3}}{\varrho} \cdot 1{\cdot}9771$, wo ϱ die Dichte darstellt.

Durch Integration erhalten wir aus (6) für das thermodynamische Potential:

$$\left.\begin{aligned}\mu = -2{\cdot}3188 \log v_A - \frac{14{\cdot}0818\,.\,10^{-3}}{v_A} + \frac{22{\cdot}356\,.\,10^{-6}}{v_A^2} \\ - \frac{54{\cdot}202\,.\,10^{-12}}{v_A^4} + \frac{140\,.\,10^{-18}}{v_A^6} - \frac{58{\cdot}761\,.\,10^{-24}}{v_A^8}.\end{aligned}\right\} \quad (6)$$

Nach Amagat hat man für die Flüssigkeitsdichte bei 0°:

$$\varrho_1 = 0{\cdot}914.$$

Das gibt: $\log v_A = 0{\cdot}3350824 - 3,$

und weiter:

$$\begin{aligned}\mu = 6{\cdot}1794 - 6{\cdot}5100 + 4{\cdot}7778 - 2{\cdot}4756 + 1{\cdot}3666 - 0{\cdot}1226 \\ = 12{\cdot}3238 - 9{\cdot}1082 = 3{\cdot}2156.\end{aligned}$$

Für die Dampfdichte $\varrho_2 = 0{\cdot}096$ erhalten wir:

$$\begin{aligned}\mu = 3{\cdot}9101 - 0{\cdot}68376 + 0{\cdot}05271 - 0{\cdot}000301 \\ = 3{\cdot}9628 - 0{\cdot}68407 = 3{\cdot}2787.\end{aligned}$$

Waren die Beobachtungen von Amagat exakt und gab die Gleichung von Kamerlingh Onnes diese Beobachtungen vollkommen genau wieder, so hätte man gefunden:

$$\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2).$$

Im Mittel finden wir nun als Wert des thermodynamischen Potentials für flüssige und dampfförmige Kohlensäure durch eine ebene Kapillarschicht getrennt:

$$\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2) = \frac{3{\cdot}2156 + 3{\cdot}2787}{2} = 3{\cdot}2471.$$

Zufolge unseres Satzes soll nun für:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} = \frac{0{\cdot}914 + 0{\cdot}096}{2} = 0{\cdot}505$$

der Wert von μ wieder 3·2471 sein. Die Berechnung mit Hilfe von (6) gibt für $\varrho = 0{\cdot}505$:

$$\begin{aligned}\mu = 5{\cdot}5820 - 3{\cdot}5969 + 1{\cdot}4585 - 0{\cdot}2307 + 0{\cdot}0389 \\ - 0{\cdot}00066 = 7{\cdot}07994 - 3{\cdot}8283 = 3{\cdot}2516.\end{aligned}$$

Die Differenz ist also:

$$3{\cdot}2516 - 3{\cdot}2471 = 0{\cdot}0045 \text{ [1]}.$$

[1] Kamerlingh Onnes hat eigentlich zur Berechnung der Konstanten seiner Gleichung für 0° die Dichten $\varrho_1 = 0{\cdot}914$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}096$ nach Amagat ein wenig abgeändert. Er nimmt $\varrho_1 = 0{\cdot}921$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}098$. Das gibt:

$$\mu(\varrho_1) = 3{\cdot}2265, \quad \mu(\varrho_2) = 3{\cdot}2874 \quad \text{und} \quad \mu\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right) = 3{\cdot}2475.$$

Bei 10° wird die Gleichung von Kamerlingh Onnes:

$$p = \frac{1{\cdot}00706\,.\,283{\cdot}04}{273{\cdot}04\,v_A} - \frac{6{\cdot}6896\,.\,10^{-3}}{v_A^2} + \frac{14{\cdot}109\,.\,10^{-6}}{v_A^3} - \frac{45{\cdot}86\,.\,10^{-12}}{v_A^5} + \frac{120\,.\,10^{-18}}{v_A^7} - \frac{57{\cdot}765\,.\,10^{-24}}{v_A^9}.$$

Hieraus findet man für das thermodynamische Potential:

$$\left.\begin{aligned}\mu = -2{\cdot}4051 \log v_A - \frac{13{\cdot}3792\,.\,10^{-3}}{v_A} + \frac{21{\cdot}163\,.\,10^{-6}}{v_A^2}\\ - \frac{57{\cdot}325\,.\,10^{-12}}{v_A^4} + \frac{140\,.\,10^{-18}}{v_A^6} - \frac{64{\cdot}986\,.\,10^{-24}}{v_A^8}.\end{aligned}\right\} \quad (7)$$

Nach Amagat ist $\varrho_1 = 0{\cdot}856$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}133$. Für die Flüssigkeit erhalten wir also:

$$\mu = 6{\cdot}3374 - 5{\cdot}79254 + 3{\cdot}96705 - 2{\cdot}01430 + 0{\cdot}922145 - 0{\cdot}08024 = 11{\cdot}226595 - 7{\cdot}88708 = 3{\cdot}33951.$$

Für den Dampf wird:

$$\mu = 4{\cdot}39372 - 0{\cdot}90009 + 0{\cdot}09577 - 0{\cdot}001174 + 0{\cdot}00001 = 4{\cdot}48950 - 0{\cdot}90118 = 3{\cdot}5883.$$

Für 10° genügt also die Isotherme von Kamerlingh Onnes der Bedingung: $\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2)$ weniger glücklich, und eignet sich also weniger für unsere Berechnung. Trotzdem wollen wir auch für 10° die Berechnung durchführen. Als Mittelwert für μ finden wir:

$$\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2) = \frac{3{\cdot}3395 + 3{\cdot}5883}{2} = 3{\cdot}4639.$$

Berechnen wir nun den Wert von μ für $\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} = 0{\cdot}4945$, so gibt (7):

$$\mu = 5{\cdot}76464 - 3{\cdot}34632 + 1{\cdot}32389 - 0{\cdot}22433 + 0{\cdot}03427 - 0{\cdot}00099 = 7{\cdot}12280 - 3{\cdot}57164 = 3{\cdot}55116.$$

Die Differenz wird also:

$$\mu\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right) - \frac{\mu(\varrho_1) + \mu(\varrho_2)}{2} = 3{\cdot}55116 - 3{\cdot}4639 = 0{\cdot}0873.$$

Für 20° wird die Gleichung von Kamerlingh Onnes:

$$p = \frac{1{\cdot}08083}{v_A} - \frac{6{\cdot}4155\,.\,10^{-3}}{v_A^2} + \frac{13{\cdot}585\,.\,10^{-6}}{v_A^3} - \frac{38{\cdot}984\,.\,10^{-12}}{v_A^5} + \frac{119{\cdot}72\,.\,10^{-18}}{v_A^7} - \frac{30{\cdot}025\,.\,10^{-24}}{v_A^9},$$

und hieraus fanden wir schon oben:

$$\left.\begin{aligned}\mu = -2{\cdot}4886 \log v_A - \frac{12{\cdot}831\,.\,10^{-3}}{v_A} + \frac{20{\cdot}377\,.\,10^{-6}}{v_A^2} \\ - \frac{48{\cdot}73\,.\,10^{-12}}{v_A^4} + \frac{139{\cdot}67\,.\,10^{-18}}{v_A^6} - \frac{33{\cdot}778\,.\,10^{-24}}{v_A^8}\,.\end{aligned}\right\} \quad (8)$$

Nach Amagat ist bei 20°:

$$\varrho_1 = 0{\cdot}766 \quad \text{und} \quad \varrho_2 = 0{\cdot}190,$$

und wir erhalten:

$$\mu(\varrho_1) = 6{\cdot}4410 - 4{\cdot}9712 + 3{\cdot}0588 - 1{\cdot}0980 + 0{\cdot}4724$$
$$- 0{\cdot}0171 = 9{\cdot}9722 - 6{\cdot}0863 = 3{\cdot}886$$

und:

$$\mu(\varrho_2) = 4{\cdot}93415 - 1{\cdot}23315 + 0{\cdot}18819 - 0{\cdot}00415$$
$$+ 0{\cdot}00011 = 5{\cdot}12245 - 1{\cdot}23730 = 3{\cdot}885\,.$$

Die Übereinstimmung ist also sehr genügend. Im Mittel:

$$\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2) = 3{\cdot}8855.$$

Berechnen wir nun das thermodynamische Potential für $\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$, so wird:

$$\mu\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right) = 5{\cdot}9314 - 3{\cdot}10215 + 1{\cdot}19105 - 0{\cdot}16649 + 0{\cdot}02789$$
$$- 0{\cdot}00039 = 7{\cdot}15034 - 3{\cdot}260903 = 3{\cdot}8813.$$

Die Differenz ist also hier:

$$\mu\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right) - \frac{\mu(\varrho_1) + \mu(\varrho_2)}{2} = -0{\cdot}0042\,.$$

Wo deshalb die Zustandsgleichung die Bedingung $\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2)$ genügend erfüllt, wird auch mein Satz sehr gut bestätigt.

Für 30° nimmt Kamerlingh Onnes bei der Berechnung der Konstanten seiner Gleichung $\varrho_1 = 0{\cdot}607$ und $\varrho_2 = 0{\cdot}312$. Die Formel für 30° wird:

$$p = \frac{1{\cdot}11771}{v_A} - \frac{6{\cdot}2334\,.\,10^{-3}}{v_A^2} + \frac{13{\cdot}712\,.\,10^{-6}}{v_A^3} - \frac{41{\cdot}372\,.\,10^{-12}}{v_A^5}$$
$$+ \frac{120\,.\,10^{-18}}{v_A^7} + \frac{25{\cdot}012}{v_A^9} \cdot 10^{-24}\,.$$

Hieraus finden wir als Formel für das thermodynamische Potential:

$$\mu = -2{\cdot}57364 \log v_A - \frac{12{\cdot}4668\,.\,10^{-3}}{v_A} + \frac{20{\cdot}568\,.\,10^{-6}}{v_A^2}$$
$$- \frac{51{\cdot}715\,.\,10^{-12}}{v_A^4} + \frac{28{\cdot}138\,.\,10^{-24}}{v_A^8}\,.$$

Die Berechnung für $\mu(\varrho_1)$ mit $\varrho_1 = 0{\cdot}607$ gibt nun:

$$\mu(\varrho_1) = 6{\cdot}40105 - 3{\cdot}82750 + 1{\cdot}93871 - 0{\cdot}45947 + 0{\cdot}11724 \\ - 0{\cdot}00222 = 8{\cdot}45700 - 4{\cdot}28919 = 4{\cdot}1678,$$

und für $\varrho_2 = 0{\cdot}312$:

$$\mu(\varrho_2) = 5{\cdot}657295 - 1{\cdot}967345 + 0{\cdot}512205 - 0{\cdot}032072 + 0{\cdot}002162 \\ - 0{\cdot}000011 = 6{\cdot}171662 - 1{\cdot}999428 = 4{\cdot}1722.$$

Die Bedingung $\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2)$ ist also genügend erfüllt. Im Mittel:

$$\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2) = 4{\cdot}1700.$$

Berechnen wir nun μ für $\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} = 0{\cdot}4595$, so erhalten wir:

$$\mu\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right) = 6{\cdot}08989 - 2{\cdot}89743 + 1{\cdot}11198 - 0{\cdot}15088 + 0{\cdot}02206 \\ - 0{\cdot}00024 = 7{\cdot}22493 - 3{\cdot}04855 = 4{\cdot}1764.$$

Die Differenz wird also:

$$\mu\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right) - \frac{\mu(\varrho_1) + \mu(\varrho_2)}{2} = 4{\cdot}1764 - 4{\cdot}1700 = 0{\cdot}0064.$$

Mein Satz wird deshalb genügend bestätigt.

§ 2. Flüssigkeitströpfchen und Dampfblase.

Als minimalen Wert des Druckes der Isotherme für 20° im Punkt G (Fig. 2) oder im Punkt A_1 in Fig. 1 fanden wir $p_N = 43{\cdot}262$ Atm.; die zugehörige Dichte war $\varrho_1 = 0{\cdot}645$. Wenn Fig. 1 die gewöhnliche Isotherme darstellt (Relation zwischen p und v), so sind deshalb die Koordinaten von Punkt A_1 in Fig. 1:

$$v = \frac{1}{\varrho} = \frac{1}{0{\cdot}645} \quad \text{und} \quad p = 43{\cdot}262 \text{ Atm.}$$

Wir wollen nun den Radius des kleinsten Dampfbläschens von CO_2 bei 20° berechnen, das bei dieser Temperatur noch möglich ist. Die zugehörigen homogenen Phasen, die einerseits die Dampfblase füllt (Dampf) und andererseits die Blase umhüllt (Flüssigkeit) sind unmerkbar verschieden von den Phasen durch die Punkte A_1 und C_1 in der Fig. 1 gegeben. In diesen Punkten muss das thermodynamische Potential denselben Wert haben. Wir berechnen nun erstens den Wert des thermodynamischen Potentials im Punkt A_1. Für 20° gibt (8) für die Dichte $\varrho_1 = 0{\cdot}645$:

$$\mu = 6{\cdot}25517 - 4{\cdot}18593 + 2{\cdot}16871 - 0{\cdot}55198 + 0{\cdot}16838 \\ - 00433 = 8{\cdot}59226 - 4{\cdot}74224 = 3{\cdot}8500.$$

Suchen wir nun auf dem Dampfast den Punkt C_1, wo das thermodynamische Potential wieder diesen selben Wert 3·8500 hat. Sind im allgemeinen (Fig. 3) A und C zwei Punkte unterhalb des geradlinigen Teiles HK der empirischen Isotherme, wofür das thermodynamische Potential denselben Wert hat, so ist:

$$\text{Fläche } NHAD = \text{Fläche } NKCQ.$$

In dem hier betrachteten Fall (vgl. Fig. 1!) sind die Punkte A und G (Fig. 3) zu einem einzigen Punkt A_1 zusammengefallen. Betrachtet man nun in erster roher Annäherung diese Flächen als Trapeze, so erhält man für den Punkt C_1 (Fig. 1) die Densität $\varrho_2 = 0{\cdot}169$. Berechnet man aber das thermodynamische Potential μ für $\varrho = 0{\cdot}169$, so findet man mit Hilfe von (8):

$$\mu = 4{\cdot}8077 - 1{\cdot}0967 + 0{\cdot}1488 - 0{\cdot}0026 = 4{\cdot}9565 - 1{\cdot}0993 = 3{\cdot}8572.$$

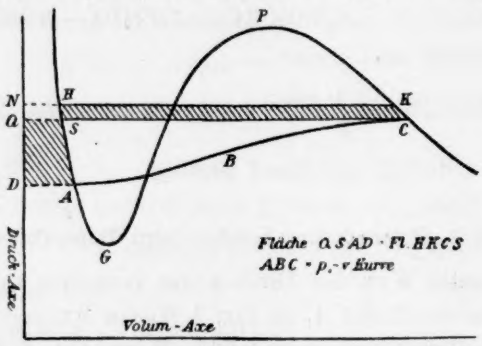


Fig. 3.

Wenn ϱ abnimmt, nimmt auch μ auf dem Dampfast ab. Der gesuchte Wert von ϱ ist also kleiner als 0·169. Wir probieren $\varrho = 0{\cdot}16$ und finden:

$$\mu = 4{\cdot}7485 - 1{\cdot}0384 + 0{\cdot}13345 - 0{\cdot}0021 = 4{\cdot}8819 - 1{\cdot}0405 = 3{\cdot}8414.$$

Die gesuchte Dichte liegt deshalb zwischen 0·169 und 0·16. Für $\varrho = 0{\cdot}165$ erhalten wir:

$$\mu = 4{\cdot}78172 - 1{\cdot}07080 + 0{\cdot}14192 - 0{\cdot}00236 = 4{\cdot}92364 - 1{\cdot}07316 = 3{\cdot}8505.$$

Wir betrachten also $\varrho_2 = 0{\cdot}165$ als den gefragten Wert der Dichte im Punkt C_1 (Fig. 1). Berechnen wir nun den zugehörigen Druck. Gleichung (3) gibt:

$$pv_A = 1{\cdot}08083 - 0{\cdot}53541 + 0{\cdot}094617 - 0{\cdot}00189 = 1{\cdot}175447 - 0{\cdot}53730 = 0{\cdot}63815;$$

$$\log pv_A = 0{\cdot}8049228 - 1,$$

und hieraus: $$p = 53{\cdot}257 \text{ Atm.}$$

Zusammen gehören also:

$$\mu = 3{\cdot}850\,,\quad \varrho_1 = 0{\cdot}645\,,\quad p_{fl} = 43{\cdot}26 \text{ Atm.},\quad \varrho_2 = 0{\cdot}165\,,$$
$$p_{df} = 53{\cdot}257 \text{ Atm.}$$

Verschaffelt findet für die Oberflächenspannung von Kohlensäure bei 20°:

$$H = 1{\cdot}144\,[1]).$$

Die bekannte Gleichung von Kelvin:

$$p_{df} - p_{fl} = \frac{2H}{R}$$

gibt deshalb für den gesuchten Radius des Dampfbläschens:

$$R = \frac{2H}{p_{df} - p_{fl}} = \frac{2\,.\,1{\cdot}144}{(53{\cdot}26 - 43{\cdot}26)\,1{\cdot}0133\,.\,10^6} = \frac{2{\cdot}288}{10{\cdot}133}\cdot 10^{-6}$$
$$= 2{\cdot}25 \text{ Millimikron.}$$

In einer vorhergehenden Arbeit habe ich die Dicke der ebenen Kapillarschicht für 20° bestimmt und für diese Dicke $\zeta = 2{\cdot}5\ \mu\mu$ gefunden. Wir finden also für $R_{\text{min.}}$ gehörigerweise einen Wert von derselben Grössenordnung als die Dicke ζ der Kapillarschicht.

Als Maximumdruck im Punkt C_8 (Fig. 1) oder Punkt P (Fig. 2) fanden wir für 20°:

$$p_{\text{max.}} = 60{\cdot}912 \text{ Atm. mit der Dichte } \varrho = 0{\cdot}286.$$

Wir berechnen nun das thermodynamische Potential im Punkt P (Fig. 2 oder 3), und erhalten mit Hilfe von (8):

$$\mu = 5{\cdot}37633 - 1{\cdot}85617 + 0{\cdot}42644 - 0{\cdot}02134$$
$$+ 0{\cdot}00128 = 5{\cdot}80405 - 1{\cdot}8775 = 3{\cdot}9265\,.$$

Wir suchen nun auf dem Flüssigkeitsast den Punkt A_8 (Fig. 1), wo das thermodynamische Potential denselben Wert $\mu = 3{\cdot}9265$ hat wie in dem Punkte C_8. Stellen in Fig. 4 A und C Punkte auf dem Flüssigkeits- bzw. Dampfast dar, wo das thermodynamische Potential denselben Wert hat, so ist:

Fläche $DAHN$ = Fläche $QCKN$.

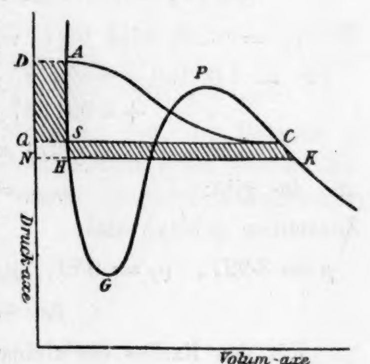


Fig. 4.

In unserem Falle ist nun C mit P zusammengefallen. Betrachtet man die Flächen in roher Annäherung als Trapeze,

[1]) Wie ich gezeigt habe, ist die Oberflächenspannung unabhängig von der Krümmung der Kapillarschicht.

so erhält man als angenäherten Wert für die Dichte in A_8 (Fig. 1): $\varrho_1 = 0{\cdot}88$. Der zugehörige Wert von μ differiert aber zu viel von 3·9265.

Berechnen wir aber nun μ für $\varrho_1 = 0{\cdot}8$, so finden wir mit Hilfe von (8):

$$\mu = 6{\cdot}48793 - 5{\cdot}19185 + 3{\cdot}3363 - 1{\cdot}3063 + 0{\cdot}61301$$
$$- 0{\cdot}0243 = 10{\cdot}4370 - 6{\cdot}5224 = 3{\cdot}9146\,.$$

Für $\varrho = 0{\cdot}81$ erhalten wir:

$$\mu = 6{\cdot}50135 - 5{\cdot}25675 + 3{\cdot}42020 - 1{\cdot}37285 + 0{\cdot}66045$$
$$- 0{\cdot}02389 = 10{\cdot}58200 - 6{\cdot}65349 = 3{\cdot}92851.$$

Durch Interpolation zwischen 0·8 und 0·81 finden wir als Wert von ϱ, wofür $\mu = 3{\cdot}9265$: $\varrho = 0{\cdot}804$. Berechnen wir nun μ für diese Dichte, so erhalten wir:

$$\mu = 6{\cdot}49333 - 5{\cdot}21780 + 3{\cdot}36973 - 1{\cdot}33262 + 0{\cdot}63164$$
$$- 0{\cdot}02526 = 10{\cdot}49470 - 6{\cdot}57861 = 3{\cdot}91902.$$

Der Mittelwert von 0·804 und 0·81 ist 0·807. Wir können also sehr gut $\varrho = 0{\cdot}81$ nehmen. Berechnen wir nun weiter die Drucke in A_8 und C_8 (Fig. 1).

Für $\varrho_1 = 0{\cdot}81$ wird:

$$v_A = \frac{10^{-3}}{0{\cdot}81} \cdot 1{\cdot}9971 \quad \text{oder} \quad \log v_A = 0{\cdot}3875436 - 3\,,$$

und aus (3) finden wir:

$$p v_A = 1{\cdot}08083 - 2{\cdot}62837 + 2{\cdot}28020 - 1{\cdot}09827 + 0{\cdot}56613$$
$$- 0{\cdot}02383 = 3{\cdot}92716 - 3{\cdot}75047 = 0{\cdot}17669\,;$$
$$\log p v_A = 0{\cdot}2472120 - 1 \quad \text{und} \quad p = 72{\cdot}388 \text{ Atm.}$$

Für $\varrho_2 = 0{\cdot}286$ wird $\log v_A = 0{\cdot}8396426 - 3$, und weiter nach (3):

$$p v_A = 1{\cdot}08083 - 0{\cdot}928085 + 0{\cdot}28430 - 0{\cdot}017073$$
$$+ 0{\cdot}001097 = 1{\cdot}366227 - 0{\cdot}945158 = 0{\cdot}42106\,,$$
$$\log p v_A = 0{\cdot}6243440 - 1\,,$$

und das gibt: $$p_{\max.} = 60{\cdot}912 \text{ Atm.}$$

Zusammen gehören also:

$$\mu = 3{\cdot}927\,, \quad \varrho_1 = 0{\cdot}81, \quad p_{fl} = 72{\cdot}388 \text{ Atm.}, \quad \varrho_2 = 0{\cdot}286 \quad \text{und}$$
$$p_{d\,f} = 60{\cdot}912 \text{ Atm.}$$

Für den Radius des kleinsten Flüssigkeitströpfchens[1]) von CO_2 bei 20° erhalten wir hiernach:

---

[1]) Für den Radius eines Flüssigkeitströpfchens oder einer Dampfblase habe ich oben eine scharfe Definition gegeben.

$$R_{\min.} = \frac{2\,.\,1{\cdot}144\,.\,10^{-6}}{(72{\cdot}38 - 60{\cdot}912)\,.\,1{\cdot}0133} = 1{\cdot}995\ \mu\mu = 2 \text{ Millimikron},$$

und das ist wieder von derselben Grössenordnung als die Dicke der ebenen Kapillarschicht $\zeta = 2{\cdot}5\ \mu\mu$.

In den Annalen der Physik[1]) habe ich 1908 eine ähnliche Berechnung für Äther mit Hilfe der van der Waalsschen Zustandsgleichung gemacht und grössere Werte bekommen. In einer Arbeit vom Jahre 1916[2]) fand ich für gleiche reduzierte Temperaturen für die verschiedensten Körper ungefähr gleiche Werte für die Dicke der Kapillarschicht und die Radien minimaler Flüssigkeitströpfchen und Dampfbläschen. Hiernach hätten wir auch für CO_2 grössere Werte erwarten können. Dass das nicht so ist, hat folgenden Grund: Nach der van der Waalsschen Zustandsgleichung soll die Isotherme die Volumachse bei der reduzierten Temperatur 0·844 tangieren. Das ist für Kohlensäure $-16{\cdot}35^0$. Nun finden wir aber weiter unten für 0^0 als Minimumwert des Druckes nach der Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes:

$$p_{\min.} = -27{\cdot}895 \text{ Atm.}$$

Die Temperatur, bei welcher die Isotherme die Volumachse tangiert, ist deshalb nach dieser Gleichung viel höher als 0^0, und übertrifft deshalb $-16{\cdot}35$ beträchtlich, aber für höhere Temperaturen wird die Oberflächenspannung kleiner und der Dampfdruck grösser. Das sind also zwei Gründe, weshalb ich zurzeit die Dicke der Kapillarschicht mit Hilfe der van der Waalsschen Formel zu gross gefunden habe. Die hier, mit Hilfe der Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes gefundenen Werte von $R_{\min.}$ und ζ stehen aber recht gut im Einklang mit dem Werte der Dicke ζ der Kapillarschicht, wie ich sie in meiner vorhergehenden Arbeit[2]) auf ganz andere Weise berechnet habe.

Sind ϱ_1 und ϱ_2 die Dichten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes in ebener Berührung (d. h. im Gleichgewicht mittels einer ebenen Kapillarschicht) und $\mu(\varrho_1)$ und $\mu(\varrho_2)$ die Werte des thermodynamischen Potentials, so ist bekanntlich:

$$\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2).$$

Oben fanden wir nun weiter:

$$\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2) = \mu\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right). \tag{9}$$

[1]) Ann. d. Phys. **26**, 48 (1908).

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 585 (1916).

Wir heben ausdrücklich hervor, dass dieser letzte Satz allein für eine ebene Begrenzung zwischen Flüssigkeit und Dampf gilt. Ist die Flüssigkeit durch eine kugelförmige Fläche von dem Dampf getrennt oder, wie man es auch ausdrücken kann: sind Flüssigkeit und Dampf im Gleichgewicht mittels einer kugelschalförmigen Kapillarschicht, so besteht die Ungleichung:

$$\mu\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right) \gtrless \mu(\varrho_1) \text{ oder } \mu(\varrho_2).$$

Wir wollen unsere Untersuchung für CO_2 bei 0° anfangen. Gleichzeitig berechnen wir auch den Radius des kleinsten Dampfbläschens für diese Temperatur.

Betrachten wir oben die analoge Berechnung für 20°, so können wir erwarten, dass der Druck ein Minimum wird in der Nähe von der Flüssigkeitsdichte $\varrho_1 = 0{\cdot}733$. Wir berechnen nun p für $\varrho_1 = 0{\cdot}75$, 0·73 bzw. 0·76.

Die Formel für p wird bei 0° nach Kamerlingh Onnes:

$$\left.\begin{aligned} p = \frac{1{\cdot}00706}{v_A} - \frac{7{\cdot}0409 \,.\, 10^{-3}}{v_A^2} + \frac{14{\cdot}904 \,.\, 10^{-6}}{v_A^3} - \frac{43{\cdot}362 \,.\, 10^{-12}}{v_A^5} \\ + \frac{120 \,.\, 10^{-18}}{v_A^7} - \frac{32{\cdot}605 \,.\, 10^{-24}}{v_A^9}, \end{aligned}\right\} \quad (10)$$

wobei, wie immer: $v_A = \frac{10^{-3}}{\varrho} \cdot 1{\cdot}9771.$

Für $\varrho_1 = 0{\cdot}75$ finden wir nach (10):

$$pv_A = 1{\cdot}00706 - 2{\cdot}67092 + 2{\cdot}14471 - 0{\cdot}897925 + 0{\cdot}35758$$
$$- 0{\cdot}013998 = 3{\cdot}50935 - 3{\cdot}582843 = -0{\cdot}0735,$$
$$\log(-pv_A) = 0{\cdot}8662873 - 2,$$

während: $\log v_A = 0{\cdot}4209673 - 3.$

Hieraus folgt: $p = -27{\cdot}882$ Atm.

Für $\varrho = 0{\cdot}73$ wird gefunden:

$$pv_A = 1{\cdot}00706 - 2{\cdot}5997 + 2{\cdot}03185 - 0{\cdot}80591 + 0{\cdot}30405$$
$$- 0{\cdot}011276 = 3{\cdot}34296 - 3{\cdot}416886 = -0{\cdot}07393,$$
$$\log(-pv_A) = 0{\cdot}8688207 - 2.$$

Das gibt mit $\log v_A = 0{\cdot}4327057 - 3$:

$$p = -27{\cdot}297 \text{ Atm.}$$

Für $\varrho = 0{\cdot}76$ erhalten wir:

$$pv_A = 1{\cdot}00706 - 2{\cdot}70653 + 2{\cdot}20228 - 0{\cdot}94678 + 0{\cdot}38716$$
$$- 0{\cdot}01556 = 3{\cdot}59650 - 3{\cdot}66887 = -0{\cdot}07237,$$

$$\log(-pv_A) = 0{\cdot}8595586 - 2\,.$$

Weiter ist: $\log v_A = 0{\cdot}4152150 - 3\,;$

also: $p = -27{\cdot}819$ Atm.

Der gesuchte Wert liegt deshalb in der Nähe von $\varrho = 0{\cdot}75$. Für $\varrho = 0{\cdot}745$ wird:

$$pv_A = 1{\cdot}00706 - 2{\cdot}65311 + 2{\cdot}11621 - 0{\cdot}87422 + 0{\cdot}34352$$
$$- 0{\cdot}01327 = 3{\cdot}46679 - 3{\cdot}54060 = -0{\cdot}07381\,;$$
$$\log(-pv_A) = 0{\cdot}8681152 - 2\,.$$

Weiter ist: $\log v_A = 0{\cdot}4238723 - 3$

und also: $p = -27{\cdot}813$ Atm.

Wir finden hiernach:

$$\varrho = \frac{0{\cdot}76 + 0{\cdot}745}{2} = 0{\cdot}7525.$$

Der Wert von p wird:

$$pv_A = 1{\cdot}00706 - 2{\cdot}67983 + 2{\cdot}15902 - 0{\cdot}90996 + 0{\cdot}36479$$
$$- 0{\cdot}01437 = 3{\cdot}53087 - 3{\cdot}60416 = -0{\cdot}07329\,;$$
$$\log(-pv_A) = -0{\cdot}07329\,;$$

weiter ist: $\log v_A = 0{\cdot}4195221 - 3\,,$

und hieraus: $p = -27{\cdot}895$ Atm.

oder: $p_{\text{min.}} = -27{\cdot}895$ Atm.

Für die zugehörige Dichte $\varrho = 0{\cdot}7525$ finden wir als Wert des thermodynamischen Potentials:

$$\mu = 5{\cdot}98362 - 5{\cdot}35972 + 3{\cdot}23854 - 1{\cdot}13743 + 0{\cdot}42559$$
$$- 0{\cdot}25877 = 9{\cdot}64775 - 6{\cdot}75592 = 2{\cdot}89184\,.$$

Dieselbe rohe Annäherung, die wir bei unserer Berechnung für 20° durchgeführt haben, gilt als Dichte des Dampfes, wobei wieder $\mu = 2{\cdot}89183$, als erste Annäherung $\varrho_2 = 0{\cdot}0745$. Berechnen wir aber das thermodynamische Potential für diese Dichte, so finden wir:

$$\mu = 3{\cdot}65473 - 0{\cdot}53063 + 0{\cdot}03174 - 0{\cdot}00011$$
$$= 3{\cdot}68647 - 0{\cdot}53074 = 3{\cdot}15573 \text{ statt } 2{\cdot}89183.$$

Der Wert ist also viel zu gross und wir probieren $\varrho = 0{\cdot}07$. Das gibt:
$\mu = 3{\cdot}5919 - 0{\cdot}49858 + 0{\cdot}0280 - 0{\cdot}00008 = 3{\cdot}6199 - 0{\cdot}4986 = 3{\cdot}1213.$
Für $\varrho = 0{\cdot}04$ erhalten wir:

$$\mu = 3{\cdot}0284 - 0{\cdot}284902 + 0{\cdot}00915 - 0{\cdot}000009$$
$$= 3{\cdot}03755 - 0{\cdot}284911 = 2{\cdot}75264.$$

Der gesuchte Wert von ϱ liegt deshalb zwischen 0·04 und 0·07.

Durch Interpolieren und Probieren sind weiter noch folgende Berechnungen gemacht. Für $\varrho = 0{\cdot}046$:

$$\mu = 3{\cdot}16917 - 0{\cdot}32764 + 0{\cdot}01210 - 0{\cdot}00002$$
$$= 3{\cdot}18127 - 0{\cdot}32766 = 2{\cdot}85361.$$

Für $\varrho = 0{\cdot}049$:

$$\mu = 3{\cdot}2328 - 0{\cdot}34900 + 0{\cdot}0137 = 2{\cdot}8975.$$

Der gesuchte Wert von ϱ liegt also zwischen 0·046 und 0·049. Für $\varrho = 0{\cdot}045$ finden wir:

$$\mu = 3{\cdot}14703 - 0{\cdot}32051 + 0{\cdot}01158 = 3{\cdot}15861 - 0{\cdot}32051 = 2{\cdot}8381.$$

Durch Interpolation wird gefunden: $\varrho = 0{\cdot}0486$. Berechnen wir nun den Wert des thermodynamischen Potentials, so finden wir für $\varrho = 0{\cdot}0486$:

$$\mu = 3{\cdot}22455 - 0{\cdot}346156 + 0{\cdot}01351 - 0{\cdot}00002$$
$$= 3{\cdot}23806 - 0{\cdot}34617 = 2{\cdot}89189.$$

Wir können also $\varrho = 0{\cdot}0486$ als richtig betrachten.

Berechnen wir den zugehörigen Wert des Druckes, so gibt (10):

$$pv_A = 1{\cdot}00706 - 0{\cdot}173076 + 0{\cdot}009006 - 0{\cdot}000016$$
$$= 1{\cdot}016066 - 0{\cdot}173092 = 0{\cdot}84297;$$

$$\log pv_A = 0{\cdot}9258121 - 1; \quad \log v_A = 1{\cdot}6093923 - 3,$$

und hieraus: $p_{df} = 20{\cdot}721$ Atm.

Zusammen gehören also:

$$\mu = 2{\cdot}89183, \quad \varrho_1 = 0{\cdot}7525, \quad p_{fl} = -27{\cdot}895 \text{ Atm.},$$
$$\varrho_2 = 0{\cdot}0486 \quad \text{und} \quad p_{df} = 20{\cdot}721 \text{ Atm.}$$

Die Oberflächenspannung von CO_2 ist nach Verschaffelt bei 0°: $H = 4{\cdot}41$, und für den Radius des kleinsten Dampfbläschens von Kohlensäure bei 0° erhalten wir also:

$$R = \frac{2H}{p_{df} - p_{fl}} = \frac{2 \,.\, 4{\cdot}41}{\{20{\cdot}721 - (-27{\cdot}895)\} \,.\, 1{\cdot}0133} \cdot 10^{-6}$$
$$= \frac{8{\cdot}82}{49{\cdot}262} \cdot 10^{-6} = 1{\cdot}8\ \mu\mu,$$

während ich in meiner vorherigen Arbeit thermodynamisch für die Dicke der Kapillarschicht einen Wert zwischen 1·23 und 2·03 fand. Der hier gefundene Wert von $R_{\min.}$ liegt also zwischen den Werten für ζ, und wir finden dementsprechend für $R_{\min.}$ einen Wert von derselben Grössenordnung als die Dicke ζ der Kapillarschicht. Da die Oberflächenspannung als die totale Abweichung von dem Gesetz von Pascal betrachtet werden kann, kann die Dicke ζ der Kapillarschicht auch berechnet werden durch die Formel:

$$\zeta = \frac{H}{p_N - p_T}, \tag{11}$$

wo wieder H die Oberflächenspannung darstellt und p_N den Dampfdruck[1]), p_T den Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht bedeutet[1]). Auf diese Weise fand ich in einer früheren Arbeit: $\zeta = 1{\cdot}6\,\mu\mu$.

Um eine Übersicht zu haben, wie bei 0° für Kohlensäure der Wert μ des thermodynamischen Potentials sich auf dem Dampfast mit der Dichte ändert, resumieren wir:

$\varrho_2 =$	0·07,	0·066,	0·059,	0·052,	0·049,	0·0486,	0·045,	0·04
$\mu =$	3·1213,	3·0874,	3·0194,	2·9378,	2·8975,	2·89189,	2·8381,	2·7526
$\frac{\Delta \mu}{\Delta \varrho} =$	8·5,	9·7,	11·6,	13·4,	14,	15,	17·1	

Die kugelförmige Fläche im Innern der gekrümmten Kapillarschicht, welche ich im Anfang dieser Arbeit als Grenzfläche zwischen Flüssigkeit und Dampf eindeutig und scharf definiert habe, wollen wir einfach Teilfläche nennen. Wählen wir die Kugelflächen, die eine kugelschalförmige Kapillarschicht auf gleichen Abständen dieser Teilfläche begrenzen, so ist:

$$v = \zeta S\left(1 + \frac{\zeta^2}{12 R^2}\right)^{2)}. \tag{12}$$

Hierin bedeutet v das spezifische Volumen der Kapillarschicht. Wir denken uns hierbei eine Sammlung Kapillarschichten von gleicher Krümmung[3]) und soviel, dass die Gesamtmasse die Einheit ist. Das Gesamtvolumen dieser Kapillarschichten ist nun v; S ist die Gesamtoberfläche der Teilflächen, ζ die Dicke der Kapillarschicht und R der Radius der Teilfläche. Wenn also der Radius der Kapillarschicht nicht von der Ordnung ihrer Dicke ist, so können wir nach (12) setzen:

$$v = \zeta S.$$

Wählen wir dagegen die Kugelflächen, welche die Kapillarschicht begrenzen so, dass die Teilfläche die Kapillarschicht in zwei gleiche Teile zerteilt, so wird:

$$v = \zeta S\left(1 - \frac{\zeta^2}{12 R^2} + \frac{\zeta^6}{96 R^6}\right)^{4)}, \tag{13}$$

---

[1]) Wir meinen hier die ebene Kapillarschicht; p_N ist also der „gewöhnliche" Dampfdruck in Formel (11) und p_T der Druck in der Längsrichtung der ebenen Kapillarschicht.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **80**, 140 (1912).

[3]) Krümmung der Teilfläche.

[4]) Zeitschr. f. physik. Chemie **90**, 373 (1915).

und also kann wieder mit sehr grosser Annäherung geschrieben werden:

$$v = \zeta S. \tag{14}$$

Sind wieder ϱ_1 und ϱ_2 die Dichten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes, so hat man für die Kapillarschicht eines Flüssigkeitströpfchens zwischen diesen homogenen Phasen nach unserer Definition von R aus rein geometrischen Gründen:

$$v = \frac{R_2^3 - R_1^3}{(R^3 - R_1^3)\varrho_1 + (R_2^3 - R^3)\varrho_2} = \frac{\zeta(R_1^2 + R_1 R_2 + R_2^2)}{R^3(\varrho_1 - \varrho_2) - R_1^3\varrho_1 + R_2^3\varrho_2}, \tag{15}$$

wo R_1 und R_2 die Radien der inneren bzw. äusseren kugelförmigen Grenzfläche darstellen. Ausgesondert bei und in der Nähe von der maximalen Krümmung finden wir also aus (14) und (15):

$$S = \frac{R_1^2 + R_1 R_2 + R_2^2}{R^3(\varrho_1 - \varrho_2) - R_1^3\varrho_1 + R_2^3\varrho_2}. \tag{15a}$$

Weiter ist: $R_2 = R_1 + \zeta$,

und selbstverständlich: $v = \frac{S(R_2^3 - R_1^3)}{3R^2}$.

Substituieren wir in der letzten Gleichung:

$$R_2 = R_1 + \zeta \quad \text{und} \quad v = S\zeta,$$

so finden wir:

$$R_1 = -\tfrac{1}{2}\zeta + \sqrt{R^2 - \frac{\zeta^2}{12}} \tag{16}$$

und deshalb:

$$R_2 = \tfrac{1}{2}\zeta + \sqrt{R^2 - \frac{\zeta^2}{12}}. \tag{17}$$

Durch Substitution von (16) und (17) in (15a):

$$S = \frac{18R^2}{9(\varrho_1 + \varrho_2)R^2\zeta + 2(\varrho_1 - \varrho_2)\left\{3R^3 - (3R^2 + 2\zeta^2)\sqrt{R^2 - \frac{\zeta^2}{12}}\right\}}. \tag{18}$$

Ist R nicht von derselben Grössenordnung als ζ, so können wir $\sqrt{R^2 - \frac{\zeta^2}{12}}$ durch $R\left(1 - \frac{\zeta^2}{24R^2}\right)$ ersetzen und wir erhalten:

$$S = \frac{18}{9(\varrho_1 + \varrho_2)\zeta - (\varrho_1 - \varrho_2)\left(\frac{15\zeta^2}{4R} - \frac{\zeta^4}{6R^3}\right)};$$

oder mit grosser Annäherung:

$$\left.\begin{aligned} S\zeta = v &= \frac{18}{9(\varrho_1 + \varrho_2) - \frac{15}{4}(\varrho_1 - \varrho_2)\frac{\zeta}{R}} \\ \text{oder:}\quad \varrho &= \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} - \frac{5}{24}(\varrho_1 - \varrho_2)\frac{\zeta}{R}, \end{aligned}\right\} \tag{19}$$

wo ϱ die mittlere Dichte der Kapillarschicht darstellt. Für gewöhnliche Krümmung ist R sehr gross gegen ζ und also:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}. \tag{20}$$

Leicht überzeugt man sich, dass für die Kapillarschicht einer Dampfblase die Relation (19) sich ändert in:

$$\varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} + \frac{5}{24}(\varrho_1 - \varrho_2)\frac{\zeta}{R}. \tag{21}$$

Fassen wir wieder die Oberflächenspannung auf als die totale Abweichung von dem Gesetz von Pascal, so können wir ausgesondert bei und in der Nähe von maximaler Krümmung setzen:

$$\zeta = \frac{H}{p_N - p_T}, \tag{11}$$

wo H die Oberflächenspannung, p_N den mittleren Druck in einer Richtung senkrecht auf die Oberfläche der Kapillarschicht und p_T den mittleren Druck in der Längsrichtung darstellen. Weiter ist:

$$R = \frac{2H}{p_1 - p_2}, \tag{22}$$

wo p_1 den Druck in der Flüssigkeit und p_2 den Druck in dem Dampf darstellt. Statt p_{fl} schreibe ich p_1 und statt p_{df}: p_2. Aus (11) und (22) folgt:

$$\frac{p_N - p_T}{p_1 - p_2} = \frac{R}{2\zeta}. \tag{23}$$

Nun ist aber für jede kugelschalförmige Kapillarschicht[1]):

$$\frac{p_N - \frac{p_1 + p_2}{2}}{p_1 - p_2} = \frac{\varrho - \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}{\varrho_1 - \varrho_2}. \tag{24}$$

(19) lässt sich schreiben:

$$\frac{\varrho - \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}{\varrho_1 - \varrho_2} = -\frac{5\zeta}{24R}. \tag{19}$$

(19) und (24) geben deshalb:

$$\frac{p_N - \frac{p_1 + p_2}{2}}{p_1 - p_2} = -\frac{5\zeta}{24R}. \tag{25}$$

Aus (25) und (23) schliessen wir:

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 662, Formel (62) (1910). In den früheren Arbeiten habe ich jede der hier betrachteten Grössen scharf definiert.

$$\frac{\frac{p_1 + p_2}{2} - p_T}{p_1 - p_2} = \frac{R}{2\zeta} + \frac{5\zeta}{24R}. \tag{26a}$$

Leicht findet man für eine Dampfblase:

$$\frac{\frac{p_1 + p_2}{2} - p_T}{p_1 - p_2} = -\left(\frac{R}{2\zeta} + \frac{5\zeta}{24R}\right). \tag{26b}$$

Nach der in einer früheren Arbeit entwickelten und hier zu prüfenden Theorie sollen nun die nach (19) (Flüssigkeitstropfen) oder (21) (Dampfblase) berechneten Werte der Dichte der Kapillarschicht zusammenfallen mit der Dichte der homogenen Phase auf dem labilen Teil der Isotherme, wo das thermodynamische Potential denselben Wert hat wie für die homogenen Phasen (Flüssigkeit und Dampf), welche die Kapillarschicht einschliessen. Wir wollen das nun prüfen an der Isotherme von Kamerlingh Onnes für Kohlensäure bei 20°. Betrachten wir erstens ein Flüssigkeitströpfchen. Wir fanden schon für den Maximumwert des Druckes $p_{\text{max.}} = 60{\cdot}912$ Atm. Die zugehörige Dichte war $\varrho_2 = 0{\cdot}286$. (Die „gewöhnliche" Dampfdichte ist nach Amagat: $\varrho_2 = 0{\cdot}190$). Für $\varrho_2 = 0{\cdot}286$ ist der Wert des thermodynamischen Potentials: $\mu = 3{\cdot}9265$, und hierher gehört zu dem Flüssigkeitsast $\varrho_1 = 0{\cdot}81$, während nach Amagat die „gewöhnliche" Flüssigkeitsdichte $\varrho_2 = 0{\cdot}766$ beträgt. Wir wählen nun zu dem Flüssigkeitsast für die Dichte einen Wert zwischen 0·766 und 0·81, z. B. $\varrho_1 = 0{\cdot}78$ und berechnen den zugehörigen Wert von μ. Die Berechnung gibt erstens:

$$\log v_A = 0{\cdot}4039340 - 3. \quad \left(\text{Immer ist: } v_A = \frac{10^{-3}}{\varrho} \cdot 1{\cdot}9971\right)$$

und:

$$\mu = 6{\cdot}45808 - 5{\cdot}06205 + 3{\cdot}17155 - 1{\cdot}18048 + 0{\cdot}52662 - 0{\cdot}01982$$
$$= 10{\cdot}15625 - 6{\cdot}26235 = 3{\cdot}8939. \quad \text{[Mit Hilfe der Gleichung (8).]}$$

Wir suchen nun den Wert von ϱ_2 auf dem Dampfast, wo μ wieder 3·8939 ist. Die schon mehrmals oben angewandte rohe Annäherung gibt $\varrho_2 = 0{\cdot}211$. Berechnen wir μ für diese Dichte, so erhalten wir erstens:

$$\log v_A = 0{\cdot}9717461 - 3$$

und:

$$\mu = 5{\cdot}0475 - 1{\cdot}36935 + 0{\cdot}23208 - 0{\cdot}00632 + 0{\cdot}00021 = 5{\cdot}2798$$
$$- 1{\cdot}3757 = 3{\cdot}9041.$$

Die gesuchte Dichte ist also kleiner als 0·211. Wir wählen $\varrho_2 = 0{\cdot}2$ und finden mit Hilfe von (8):

$$\mu = 4{\cdot}98956 - 1{\cdot}29796 + 0{\cdot}20852 - 0{\cdot}00510 + 0{\cdot}00015 = 5{\cdot}19823 - 1{\cdot}30306 = 3{\cdot}89517.$$

Die gesuchte Dampfdichte ist also kleiner als 0·2. Die Interpolation gibt: $\varrho_2 = 0{\cdot}199$. Berechnen wir den zugehörigen Dampfdruck, so gibt die Gleichung von Kamerlingh Onnes (vgl. oben):

$$p v_A = 1{\cdot}08083 - 0{\cdot}645736 + 0{\cdot}13763 - 0{\cdot}004001 + 0{\cdot}00012 = 1{\cdot}21858 - 0{\cdot}64974 = 0{\cdot}56884;$$

$$\log p v_A = 0{\cdot}7549901 - 1;$$

weiter ist: $\log v_A = 0{\cdot}9971755 - 3;$

also: $p = 57{\cdot}255$ Atm.

Die Berechnung von p_{fl} für die zugehörige Dichte $\varrho_1 = 0{\cdot}78$ gibt:

(mit $\log v_A = 0{\cdot}403934 - 3$)

$$p v_A = 1{\cdot}08083 - 2{\cdot}53102 + 2{\cdot}14442 - 0{\cdot}944388 + 0{\cdot}451401 - 0{\cdot}017620 = 3{\cdot}64665 - 3{\cdot}49303 = 0{\cdot}15362.$$

Weiter: $\log p v_A = 0{\cdot}1864478 - 1,$

und hieraus: p_{fl} oder $p_1 = 60{\cdot}606.$

Nach (19) wird nun:

$$\frac{\varrho - \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}{\varrho_1 - \varrho_2} = -\frac{5\zeta}{24R},$$

wenn ϱ die Dichte auf dem labilen Teil der Isotherme im Punkte darstellt, wofür $\mu = 3{\cdot}8939$. Im Zusammenhang mit den oben schon ausgeführten Berechnungen können wir ϱ nicht allzu weit von $\varrho = 0{\cdot}4$ erwarten. Für $\varrho = 0{\cdot}44$ finden wir mit Hilfe von (8):

$$\mu = 5{\cdot}8418 - 2{\cdot}85552 + 1{\cdot}00923 - 0{\cdot}119534 + 0{\cdot}01697 - 0{\cdot}000203 = 6{\cdot}86800 - 2{\cdot}97526 = 3{\cdot}89276.$$

Für $\varrho = 0{\cdot}43$ finden wir:

$$\mu = 5{\cdot}81695 - 2{\cdot}79062 + 0{\cdot}963887 - 0{\cdot}109033 + 0{\cdot}014782 - 0{\cdot}000169 = 6{\cdot}795619 - 2{\cdot}899822 = 3{\cdot}895797.$$

Die Interpolation gibt $\varrho = 0{\cdot}436$. Berechnen wir nun den Wert von μ für $\varrho = 0{\cdot}436$, so finden wir mit Hilfe von (8):

$$\mu = 5{\cdot}8318 - 2{\cdot}82955 + 0{\cdot}99096 - 0{\cdot}11525 + 0{\cdot}016064 - 0{\cdot}00019 = 6{\cdot}83882 - 2{\cdot}94499 = 3{\cdot}89393.$$

Der Wert $\varrho = 0{\cdot}436$ ist also richtig.

Nach (19) erhalten wir:

$$\frac{\varrho - \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}{\varrho_1 - \varrho_2} = \frac{0{\cdot}436 - \frac{0{\cdot}78 + 0{\cdot}199}{2}}{0{\cdot}78 - 0{\cdot}199} = -0{\cdot}0912 = -\frac{5\zeta}{24R},$$

oder:

$$\frac{\zeta}{R} = 0{\cdot}438.$$

Nach (26a) also:

$$\frac{\frac{p_1 + p_2}{2} - p_T}{p_1 - p_2} = \frac{1}{2 \,.\, 0{\cdot}438} + 0{\cdot}0912 = 1{\cdot}14 + 0{\cdot}091 = 1{\cdot}23. \quad (27)$$

Ist unsere Theorie richtig, so muss in (27) p_T denselben Wert haben als der Druck in demjenigen Punkt des labilen Teiles der Isotherme, wo das thermodynamische Potential denselben Wert hat als für die zugehörigen homogenen Phasen und wofür also $\varrho = 0{\cdot}436$ ist. Berechnen wir nun den Druck für diese Dichte, so erhalten wir:

$$\log v_A = 0{\cdot}6565421 - 3$$

und: $$pv_A = 1{\cdot}08083 - 1{\cdot}41478 + 0{\cdot}660657 - 0{\cdot}092197 + 0{\cdot}01376$$
$$- 0{\cdot}000168 = 1{\cdot}755247 - 1{\cdot}507145 = 0{\cdot}2481;$$

$$\log pv_A = 54{\cdot}712 \quad \text{und also} \quad p = 54{\cdot}712 \text{ Atm.}$$

Durch Substitution erhalten wir:

$$\frac{\frac{p_1 + p_2}{2} - p_T}{p_1 - p_2} = \frac{\frac{60{\cdot}606 + 57{\cdot}255}{2} - 54{\cdot}712}{60{\cdot}606 - 57{\cdot}255} = \frac{4{\cdot}218}{3{\cdot}351} = 1{\cdot}26. \quad (28)$$

Die Übereinstimmung der Werte in (27) und (28) ist, wie wir sehen, sehr genügend, wenn wir beachten, dass eine Änderung von ein oder zwei Prozent in den Werten von $\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}$ und ϱ eine bedeutende Änderung in dem Wert von $\frac{R}{2\zeta}$ gibt. Nehmen wir z. B. statt 0·436 den Wert 0·44 und statt 0·489 den Wert 0·48, so wird der Wert von:

$$\frac{R}{2\zeta} + \frac{5\zeta}{24R} = 1{\cdot}52 \text{ statt } 1{\cdot}26,$$

und das ist eine Änderung von mehr als 21 %!

Prüfen wir nun weiter unsere Theorie mit Hilfe der Isotherme von Kamerlingh Onnes für CO_2 bei 20° an einer Dampfblase. Oben fanden wir schon, dass für die Dichte 0·645 der Dampfdruck ein Minimum wird (Punkt G in der Fig. 2), während die „gewöhnliche" Flüssigkeitsdichte 0·766 beträgt. Wir nehmen nun als Flüssigkeitsdichte

$\varrho_1 = 0{\cdot}75$. Mit Hilfe der Gleichung (8) erhalten wir als Wert des thermodynamischen Potentials:

$$\mu = 6{\cdot}41817 - 4{\cdot}86736 + 2{\cdot}93228 - 1{\cdot}00908 + 0{\cdot}416197$$
$$- 0{\cdot}014484 = 9{\cdot}766647 - 5{\cdot}890924 = 3{\cdot}87572.$$

Wir suchen nun auf dem Dampfast die Dichte, wofür wieder der Wert von $\mu = 3{\cdot}87572$ ist.

Für die Dichte $\varrho_2 = 0{\cdot}127$ gibt (8):

$$\mu = 4{\cdot}49882 - 0{\cdot}824206 + 0{\cdot}084079 - 0{\cdot}000829 = 4{\cdot}582899$$
$$- 0{\cdot}825035 = 3{\cdot}75786;$$

Für die Dichte $\varrho_2 = 0{\cdot}139$ wird:

$$\mu = 4{\cdot}59635 - 0{\cdot}902083 + 0{\cdot}10072 - 0{\cdot}001191 + 0{\cdot}00002$$
$$= 4{\cdot}69700 - 0{\cdot}90327 = 3{\cdot}79382;$$

Für die Dichte $\varrho_2 = 0{\cdot}168$ wird:

$$\mu = 4{\cdot}8012 - 1{\cdot}09029 + 0{\cdot}14713 - 0{\cdot}00254 - 0{\cdot}00005 = 4{\cdot}94838$$
$$- 1{\cdot}09283 = 3{\cdot}8555.$$

Die gesuchte Dichte ist also grösser als 0·168. Probieren wir $\varrho_2 = 0{\cdot}1817$, so finden wir:

$$\mu = 4{\cdot}88595 - 1{\cdot}17919 + 0{\cdot}172105 - 0{\cdot}003476 + 0{\cdot}000084$$
$$= 5{\cdot}058139 - 1{\cdot}182666 = 3{\cdot}875473.$$

Die gesuchte Dichte liegt deshalb in der nächsten Nähe von $\varrho_2 = 0{\cdot}1817$. Durch Interpolation finden wir: $\varrho_2 = 0{\cdot}1819$.

Wir suchen nun auf dem labilen Teil der Isotherme den Punkt, wo das thermodynamische Potential μ ebenso den Wert 3·87572 hat.

Für die Dichte 0·557 erhalten wir mit Hilfe von (8):

$$\mu = 6{\cdot}09675 - 3{\cdot}61483 + 1{\cdot}61731 - 0{\cdot}30697 + 0{\cdot}06983 - 0{\cdot}00134$$
$$= 7{\cdot}78389 - 3{\cdot}92313 = 3{\cdot}86076;$$

Für die Dichte 0·44: $\mu = 3{\cdot}89276$ (schon oben berechnet). Für $\varrho = 0{\cdot}4657$ wird:

$$\mu = 5{\cdot}90315 - 3{\cdot}0223 + 1{\cdot}13056 - 0{\cdot}1500 + 0{\cdot}02385 - 0{\cdot}0003$$
$$= 7{\cdot}05756 - 3{\cdot}1726 = 3{\cdot}88496.$$

Die gesuchte Dichte liegt deshalb zwischen 0·557 und 0·4657. Interpolation würde ergeben $\varrho = 0{\cdot}5006$. Berechnen wir μ für $\varrho = 0{\cdot}5006$, so erhalten wir:

$$\mu = 5{\cdot}98125 - 3{\cdot}2488 + 1{\cdot}30636 - 0{\cdot}20028 + 0{\cdot}03680 - 0{\cdot}00057$$
$$= 7{\cdot}32441 - 3{\cdot}44965 = 3{\cdot}87476.$$

Eine letzte Interpolation gibt endlich: $\varrho_2 = 0{\cdot}497$. Der Wert von μ wird nun:

$$\mu = 5{\cdot}97346 - 3{\cdot}22543 + 1{\cdot}28764 - 0{\cdot}19458 + 0{\cdot}03524 - 0{\cdot}00054$$
$$= 7{\cdot}29634 - 3{\cdot}42055 = 3{\cdot}87579 \text{ statt } 3{\cdot}87572.$$

Da $-\frac{\Delta\mu}{\Delta\varrho} = 0{\cdot}266$, können wir $\varrho_2 = 0{\cdot}4977$ als den gesuchten Wert betrachten. Berechnen wir nun die zugehörigen Drucke.

Die Gleichung von Kamerlingh Onnes gibt für $\varrho_1 = 0{\cdot}75$:

$$pv_A = 1.08083 - 2{\cdot}43368 + 1{\cdot}95490 - 0{\cdot}80727 + 0{\cdot}35675$$
$$- 0.01287 = 3{\cdot}39249 - 3{\cdot}25382 = 0{\cdot}13866;$$
$$\log pv_A = 0{\cdot}1419512 - 1, \quad \log v_A = 0{\cdot}4209673 - 3;$$

deshalb: $p = 52{\cdot}5998 = 52{\cdot}60$ Atm.

Für $\varrho_2 = 0{\cdot}1819$ erhalten wir:

$$pv_A = 1{\cdot}08083 - 0{\cdot}590249 - 0{\cdot}11499 + 0{\cdot}002793 + 0{\cdot}00007$$
$$= 1{\cdot}19589 - 0{\cdot}59304 = 0{\cdot}60285;$$
$$\log pv_A = 0{\cdot}7802093 - 1, \quad \log v_A = 1{\cdot}0361959 - 3;$$

deshalb: $p = 55{\cdot}464$ Atm.

Für $\varrho = 0{\cdot}4977$ wird:

$$pv_A = 1{\cdot}08083 - 1{\cdot}61499 + 0{\cdot}86087 - 0{\cdot}15656 + 0{\cdot}030465$$
$$- 0{\cdot}000484 = 1{\cdot}97216 - 1{\cdot}77203 = 0{\cdot}20013;$$
$$\log pv_A = 0{\cdot}3013122 - 1, \quad \log v_A = 0{\cdot}5990610 - 3;$$

deshalb: $p = 50{\cdot}379$ Atm.

Für das hier betrachtete Dampfbläschen gehören also zusammen:

$$\mu = 3{\cdot}87572, \quad \varrho_1 = 0{\cdot}75, \quad \varrho_2 = 0{\cdot}1819, \quad \varrho = 0{\cdot}4977 \text{ (lab.)},$$
$$p_1 = 52{\cdot}60, \; p_2 = 55{\cdot}464 \text{ und } p\,(\text{lab.}) = p_T\,(\text{Kapillarsch.}) = 50{\cdot}379 \text{ Atm.}$$

Für eine Dampfblase war:

$$\frac{\varrho - \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}{\varrho_1 - \varrho_2} = + \frac{5\zeta}{24R}\,[1]. \tag{21}$$

Mit Hilfe der berechneten Werte erhalten wir aus (21):

$$\frac{\zeta}{R} = 0.27 \text{ und also: } \frac{R}{2\zeta} = 1{\cdot}8.$$

Die Relation (26b) gibt weiter:

$$p_T = \frac{p_1 + p_2}{2} - \left(\frac{R}{2\zeta} + \frac{5\zeta}{24R}\right)(p_2 - p_1) = 54{\cdot}031 - 1{\cdot}85 \,.\, 2{\cdot}866$$
$$= 48{\cdot}72 \text{ Atm.},$$

[1]) Für ein Flüssigkeitströpfchen dagegen: $\frac{\varrho - \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}{\varrho_1 - \varrho_2} = - \frac{5\zeta}{24R}$.

während wir für die labile Phase als Wert des Druckes $p = 50{\cdot}379$ gefunden haben. Wir bemerken aber, wie oben, dass sehr geringe Änderungen in ϱ, ϱ_1 und ϱ_2 grosse prozentische Abweichungen von p_T verursachen.

Wir schliessen unsere Berechnungen mit der Untersuchung eines Dampfbläschens, das nicht weit entfernt ist von dem Zustand ihrer Entwicklung. Wir wählen also die Flüssigkeitsdichte in der Nähe der Dichte, bei welcher der Druck ein Minimum war. Diese Dichte war 0·645. Wir nehmen nun $\varrho_1 = 0{\cdot}7$. Gleichung (8) gibt als Wert des thermodynamischen Potentials:

$$\mu = 6{\cdot}34362 - 4{\cdot}54287 + 2{\cdot}55434 - 0{\cdot}765727 + 0{\cdot}275118$$
$$- 0{\cdot}008340 = 9{\cdot}173078 - 5{\cdot}316937 = 3{\cdot}8561\,.$$

Wir müssen nun die Dichte auf dem Dampfast suchen, wo wieder $\mu = 3{\cdot}8561$.

Für $\varrho_2 = 0{\cdot}173$ wird:

$$\mu = 4{\cdot}83291 - 1{\cdot}12274 + 0{\cdot}156018 - 0{\cdot}002857 + 0{\cdot}000063$$
$$= 4{\cdot}98899 - 1{\cdot}12559 = 3{\cdot}86340\,,$$

während wir schon oben für $\varrho = 0{\cdot}168$ $\mu = 3{\cdot}8555$ gefunden haben. Durch Interpolation finden wir: $\varrho_2 = 0{\cdot}1684$. Die Berechnung der zugehörigen Drucke gibt mit Hilfe der Formel von Kamerlingh Onnes für 20° für die Dichte 0·7:

$$\log v_A = 0{\cdot}4509306 - 3$$

und:

$$pv_A = 1{\cdot}08083 - 2{\cdot}27143 + 1{\cdot}70294 - 0{\cdot}61258 + 0{\cdot}23582$$
$$- 0{\cdot}00741 = 3{\cdot}01959 - 2{\cdot}89142 = 0.12817\,;$$
$$\log pv_A = 0{\cdot}1077864 - 1\,,$$

und hieraus:
$$p_1 = 45{\cdot}379 \text{ Atm.}$$

Für $\varrho_2 = 0{\cdot}1684$ erhalten wir:

$$pv_A = 1{\cdot}08083 - 0{\cdot}546442 + 0{\cdot}09855 - 0{\cdot}002052 + 0{\cdot}00004$$
$$= 1{\cdot}17942 - 0{\cdot}54849 = 0{\cdot}63093$$

und:
$$\log v_A = 1{\cdot}0696865 - 3\,;$$

das gibt mit: $\log pv_A = 0{\cdot}7999812 - 1$ für $p_2 = 53{\cdot}739$.

Suchen wir weiter auf dem labilen Teil der Isotherme den Punkt, wo wieder $\mu = 3{\cdot}8561$ ist. Für eine Dichte $\varrho = 0{\cdot}557$ gibt (8):

$$\mu = 6{\cdot}09675 - 3{\cdot}61482 + 1{\cdot}61731 - 0{\cdot}30697 + 0{\cdot}06983$$
$$- 0{\cdot}00134 = 7{\cdot}78389 - 3{\cdot}92313 = 3{\cdot}86076.$$

Für $\varrho = 0{\cdot}5$ wird:

$$\mu = 5{\cdot}97996 - 3{\cdot}2449 + 1{\cdot}30323 - 0{\cdot}199325 + 0{\cdot}03654$$
$$- 0{\cdot}000565 = 7{\cdot}31973 - 3{\cdot}44479 = 3{\cdot}87494.$$

Die Interpolation würde geben: $\varrho = 0{\cdot}559$. Berechnen wir aber die zugehörige μ, so finden wir:

$$\mu = 6{\cdot}10050 - 3{\cdot}62780 + 1{\cdot}62895 - 0{\cdot}31141 + 0{\cdot}07135$$
$$- 0{\cdot}001379 = 7{\cdot}80080 - 3{\cdot}94059 = 3{\cdot}86021$$

statt 3·8561. Die Interpolation gibt: $\varrho = 0{\cdot}580$. Die Berechnung von μ gibt:

$$\mu = 6{\cdot}14037 - 3{\cdot}76409 + 1{\cdot}75363 - 0{\cdot}36091 + 0{\cdot}08902$$
$$- 0{\cdot}00185 = 7{\cdot}98302 - 4{\cdot}12685 = 3{\cdot}85617.$$

Wir können deshalb $\varrho = 0{\cdot}580$ als den richtigen Wert betrachten. Der zugehörige Druck wird wieder mit Hilfe der Gleichung von Kamerlingh Onnes berechnet. Wir erhalten:

$$pv_A = 1{\cdot}08083 - 1{\cdot}88204 + 1{\cdot}16912 - 0{\cdot}28872 + 0{\cdot}07631$$
$$- 0{\cdot}00165 = 2{\cdot}32626 - 2{\cdot}17241 = 0{\cdot}15385,$$
$$\log pv_A = 0{\cdot}1870975 - 1, \quad \log v_A = 0{\cdot}5326006 - 3,$$

deshalb: $p = 45{\cdot}133$ Atm.

Der Druck in der Längsrichtung der zugehörigen Kapillarschicht ist also nach unserer Theorie nun auch:

$$p_T = 45{\cdot}133 \text{ Atm.}$$

Für das betrachtete Dampfbläschen gehören deshalb zusammen:

$$\mu = 3{\cdot}8561, \quad \varrho_1 = 0{\cdot}7, \quad \varrho_2 = 0{\cdot}1684, \quad \varrho \text{ (lab.)} = 0{\cdot}580,$$
$$p_1 = 45{\cdot}379 \text{ Atm.}, \quad p_2 = 53{\cdot}740 \quad \text{und} \quad p \text{ (lab.) oder } p_T = 45{\cdot}133 \text{Atm.}$$

Hieraus folgt:

$$\frac{\varrho - \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}{\varrho_1 - \varrho_2} = 0{\cdot}274 = \frac{5\zeta}{24R} \quad \text{oder} \quad \frac{\zeta}{R} = 1{\cdot}315.$$

Der Radius der Dampfblase ist also nur ein wenig kleiner als die Dicke der Kapillarschicht und die Dampfblase ist in der Nähe ihrer Entstehung.

Weiter gibt Gleichung (26b):

$$p_T = \frac{p_1 + p_2}{2} - \left(\frac{R}{2\zeta} + \frac{5\zeta}{24R}\right)(p_2 - p_1) = 49{\cdot}550 - 0{\cdot}654 \, . \, 8{\cdot}36$$
$$= 44{\cdot}09 \text{ Atm.},$$

während wir für den zugehörigen Druck auf dem labilen Teile der Isotherme 45·133 fanden.

Aus den obigen Betrachtungen und Berechnungen glaube ich

schliessen zu können, dass der labile Teil der theoretischen Isotherme von Kamerlingh Onnes als eine Bestätigung für meinen Satz betrachtet werden kann, welcher aussagt, dass die Punkte des labilen Teiles der Isotherme durch ihre Koordinaten mittlere Dichte und Druck (in der Längsrichtung) der Kapillarschicht angeben. Jedesmal gehören also drei Punkte zusammmen: einer auf dem labilen Teil der Isotherme und zwei auf dem Flüssigkeits- bzw. Dampfast. Das thermodynamische Potential hat in jedem dieser drei Punkte denselben Wert. Jede solcheine Dreizahl Punkte geben nun durch ihre Koordinaten spezifisches Volumen (also auch Dichte) von drei Phasen an, welche unter sich im Gleichgewicht sind. Zwei der Phasen sind homogen, flüssig bzw. dampfförmig; die dritte Phase ist nichts anderes als die gekrümmte[1]) Kapillarschicht, die zwischen den zwei anderen liegt.

Zusammenfassung.

1. Es wurde durch Berechnung gezeigt, dass der theoretische Teil der Isotherme von Kamerlingh Onnes (Teil zwischen H und K, Fig. 1) eine einfach wellenförmige Gestalt hat.

2. Sind ϱ_1 und ϱ_2 die Dichten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes im Gleichgewicht und $\mu(\varrho_1)$, $\mu(\varrho_2)$ die Werte der zugehörigen thermodynamischen Potentiale, so hat man bekanntlich:

$$\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2).$$

Meine Theorie der Kapillarschicht hat nun als Folgerung den Satz:

Sind ϱ_1 und ϱ_2 die Dichten der Flüssigkeit bzw. des Dampfes im Gleichgewicht bei ebener Begrenzung, d. h. sind Flüssigkeit und Dampf durch eine ebene Kapillarschicht getrennt, so ist nicht allein:

$$\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2),$$

sondern:

$$\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2) = \mu\left(\frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}\right).$$

Man kann auch den Satz so ausdrücken:

Auf dem labilen Teil der Isotherme ist für den Punkt, wo das thermodynamische Potential denselben Wert hat als für die „gewöhnliche“ flüssige und dampfförmige Phase die Dichte die halbe Summe der Dichten von Flüssigkeit und Dampf.

Für Kohlensäure wird mit Hilfe der Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes dieser Satz geprüft und gefunden:

[1]) Nur für einen einzigen Punkt, nämlich für den Punkt F (z. B. Fig. 1) ist die Kapillarschicht eben, und sind die zugehörigen Phasen H und K die „gewöhnliche“ flüssige bzw. dampfförmige Phase.

$$0^0: \quad \mu(\varrho_1) = 3{\cdot}2616, \quad \mu(\varrho_2) = 3{\cdot}3787, \quad \mu\left(\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}\right) = 3{\cdot}2516,$$

$$\text{also:} \quad \frac{\mu(\varrho_1)+\mu(\varrho_2)}{2} - \mu\left(\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}\right) = 3{\cdot}2701 - 3{\cdot}2516 = 0{\cdot}0185.$$

$$10^0: \quad \mu(\varrho_1) = 3{\cdot}33951, \quad \mu(\varrho_2) = 3{\cdot}5883, \quad \mu\left(\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}\right) = 3{\cdot}55116,$$

$$\text{also:} \quad \frac{\mu(\varrho_1)+\mu(\varrho_2)}{2} - \mu\left(\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}\right) = 3{\cdot}4639 - 3{\cdot}55116 = -0{\cdot}0873.$$

$$20^0: \quad \mu(\varrho_1) = 3{\cdot}886, \quad \mu(\varrho_2) = 3{\cdot}885, \quad \mu\left(\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}\right) = 3{\cdot}8813,$$

$$\text{deshalb:} \quad \frac{\mu(\varrho_1)+\mu(\varrho_2)}{2} - \mu\left(\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}\right) = 3{\cdot}8855 - 3{\cdot}8813 = 0{\cdot}0042.$$

$$30^0: \quad \mu(\varrho_1) = 4{\cdot}1678, \quad \mu(\varrho_2) = 4{\cdot}1722, \quad \mu\left(\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}\right) \doteq 4{\cdot}1764,$$

und die Differenz wird:

$$\frac{\mu(\varrho_1)+\mu(\varrho_2)}{2} - \mu\left(\frac{\varrho_1+\varrho_2}{2}\right) = 4{\cdot}1700 - 4{\cdot}1764 = -0{\cdot}0064.$$

Wo also die Zustandsgleichung die Bedingung $\mu(\varrho_1) = \mu(\varrho_2)$ genügend erfüllt, wird auch mein Satz sehr gut bestätigt.

3. Für 20° wird der Radius des kleinsten Dampfbläschens von CO_2 berechnet und gefunden: $R_{\text{min.}} = 2{\cdot}25$ Millimikron. Ebenso wird der Radius des kleinsten Flüssigkeitströpfchens von CO_2 bei derselben Temperatur bestimmt und gefunden: $R_{\text{min.}} = 2$ Millimikron. In einer früheren Arbeit ist für die Dicke der Kapillarschicht von CO_2 bei 20° berechnet: $\zeta = 2{\cdot}5\ \mu\mu$. Die Werte von $R_{\text{min.}}$ sind also gleicherweise von derselben Grössenordnung als ζ. Für 0° wird als Radius des kleinsten Dampfbläschens von CO_2 gefunden: $R_{\text{min.}} = 1{\cdot}8\ \mu\mu$. In einer vorhergehenden Arbeit war schon auf zwei Arten die Dicke der Kapillarschicht von Kohlensäure bei 0° berechnet. Die eine Methode (thermodynamische) gab einen Wert zwischen 1·23 und 2·03: die zweite Methode fasste die Oberflächenspannung auf als die totale Abweichung von dem Gesetz von Pascal und gab $\zeta = 1{\cdot}6\ \mu\mu$. Wir sehen also, dass $R_{\text{min.}}$ und ζ wieder von derselben Grössenordnung sind.

4. Sind ϱ_1 und ϱ_2 die Dichten der flüssigen bzw. dampfförmigen Phasen, ϱ die mittlere Dichte der zugehörigen Kapillarschicht, sind weiter ζ und R die Dicke bzw. der Radius der Kapillarschicht, so haben wir für jede kugelschalförmige Kapillarschicht[1]):

[1]) Ausgenommen bei und in der Nähe von maximaler Krümmung.

$$\frac{\varrho - \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}{\varrho_1 - \varrho_2} = \mp \frac{5\zeta}{24R} \quad \text{und} \quad \frac{p_T - \frac{p_1 + p_2}{2}}{p_1 - p_2} = \mp\left(\frac{R}{2\zeta} + \frac{5\zeta}{24R}\right),$$

wo p_T den Druck in der Längsrichtung der Kapillarschicht darstellt; p_1 und p_2 sind die Drucke in den homogenen Phasen. Das obere Zeichen gilt für ein Flüssigkeitströpfchen, das untere für eine Dampfblase. Für die ebene Kapillarschicht ist $R = \infty$ und $p_1 = p_2$. Die Gleichungen werden in diesem Falle:

$$\frac{\varrho - \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2}}{\varrho_1 - \varrho_2} = 0 \quad \text{oder} \quad \varrho = \frac{\varrho_1 + \varrho_2}{2} \quad \text{und} \quad \infty = \infty.$$

5. Zufolge meiner Theorie soll der Druck in der Längsrichtung der (gekrümmten oder ebenen) Kapillarschicht denselben Wert haben als der Druck in demjenigen Punkte des labilen Teiles der theoretischen Isotherme, wo das thermodynamische Potential denselben Wert hat als in den homogenen Phasen, welche die Kapillarschicht begrenzen. Es wurde durch Berechnungen gezeigt, dass die Zustandsgleichung von Kamerlingh Onnes für Kohlensäure diesen Satz sehr gut bestätigt. Der Satz kann auch folgenderweise ausgedrückt werden: Konstruiert man in dem Diagramm der Isotherme (für eine bestimmte Temperatur) für jede kugelschalenförmige Kapillarschicht, welche ein kugelförmiges Flüssigkeitströpfchen oder eine kugelförmige Dampfblase umhüllt, den Punkt, der durch seine Koordinaten den Druck (in der Längsrichtung) und das spezifische Volumen dieser Kapillarschicht darstellt, so bildet die Gesamtheit dieser Punkte gerade den labilen Teil der Isotherme für diese Temperatur.

Die Umwandlungen von Na_2SO_4.

Von

Ernst Jänecke.

(Mit 9 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 17. 6. 16.)

In einer früheren Mitteilung wurde die Vermutung ausgesprochen, dass Na_2SO_4 ausser der bekannten Umwandlung bei $+240^0$ noch eine solche bei $+385^0$ besässe. Die Ansicht wurde damit begründet, dass mit einem heizbaren Druckapparat bei dieser Temperatur ähnliche Unstetigkeiten in den Druck-Temperatur-Kurven sich zeigten, wie solche bei 240^0 auftraten. Ausserdem war auch an selbsttätig aufgezeichneten Abkühlungskurven eine geringe Wärmetönung festzustellen.

Im folgenden soll nun gezeigt werden, dass es sich bei dem beobachteten Verhalten nicht um die Verwandlung einer Modifikation in eine andere handeln kann, da die Temperaturen der auftretenden Unstetigkeiten sich mit der Erhitzungsgeschwindigkeit stark verändern, was bei Umwandlungen einer Modifikation in eine andere in solchem Masse nicht eintreten kann.

Eine Hauptschwierigkeit der früheren Untersuchungen lag darin, dass der Ölverlust der Druckpresse es nicht erlaubte, langsam zu arbeiten. Besonders in den Abkühlungskurven war dieses störend, da hier vielfach die Versuche vorzeitig abgebrochen werden mussten. Für die im folgenden mitgetilten Versuche wurde deshalb eine Hebelpresse benutzt, die es erlaubt, den Druck beliebig lange zu halten.

Die Druckpresse.

Die benutzte Presse ist in Fig. 1 wiedergegeben. Ihre Wirkungsweise erläutert Fig. 2. In der Ruhelage haben die beweglichen Teile der Presse eine Stellung wie es die vollausgezogenen Linien anzeigen: das schwere Gewicht K hängt senkrecht nach unten und dadurch ist der Hebel AB des Winkelhebels KAB wagrecht gestellt, ebenso liegt der Hebel CDE wagrecht. Auf den Körper M, der zwischen F und G liegt, wird alsdann kein Druck ausgeübt. Wird aber durch Heben der Unterlage G, die sich an beliebigen Stellen feststellen lässt, der Körper M

gehoben bis G', so hebt sich auch die Druckfläche F bis F'. Dieses bewirkt durch die doppelte Hebelübertragung eine Seitwärtsbewegung des um A drehbaren schweren Pendels K. Hierdurch wird ein nach oben gerichteter Druck in der Stange $B'C'$ ausgeübt, der sich ver-

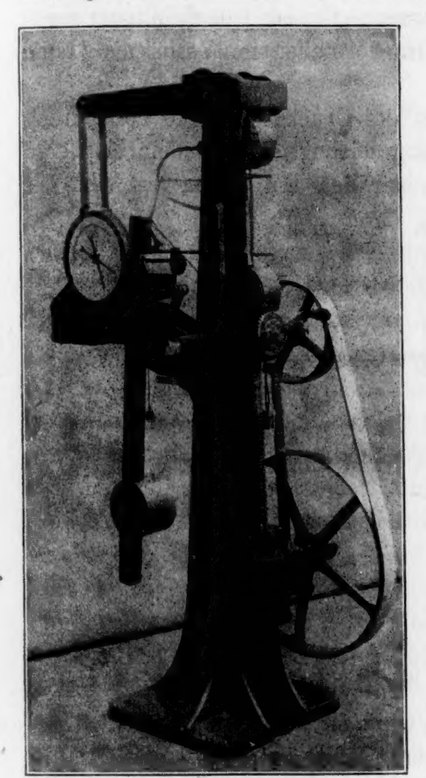


Fig. 1. Fig. 2.

grössert in einen nach unten gerichteten Druck in $E'F'$ umwandelt. Der Druck in F' steht zu dem Ablenkungswinkel α des schweren Pendels in folgender Beziehung, wenn o und p die Hebelarme des oberen Hebels CDE und n, m die des Winkelhebels (m gerechnet bis zum Schwerpunkt des Punktes) sind: Für den Winkelhebel ist:

$$P_1 . m . \cos\alpha = P_2 . n . \sin\alpha,$$

und für den oberen Hebel:

$$P_2 . o = P_3 . p,$$

also:

$$P_1 = \frac{n}{m} \cdot \frac{p}{o} \cdot \tan\alpha . P_3,$$

oder wenn $\frac{n}{m} \cdot \frac{p}{o} = l$ gesetzt wird:

$$P_1 = l \,.\, \tan \alpha P_3 \,.$$

Infolge der Abmessungen der Presse ist l so klein, dass der Druck P_1 sich stark vergrössert in P_3 äussert. Er ist jedoch diesem nicht einfach proportional, sondern die Drucke stehen im Verhältnis $l \tan \alpha$ zueinander.

Zum Anzeigen und Aufzeichnen des Druckes ist eine Vorrichtung gewählt, die in Fig. 3 schematisch angezeichnet ist. An dem schweren Hebel ist ein Stab AH nach oben befestigt. An diesen legt sich der

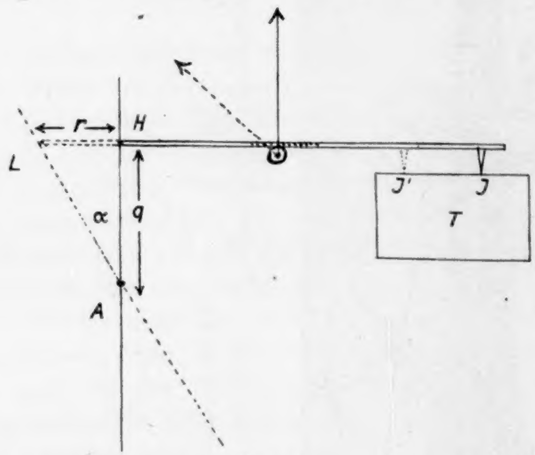


Fig. 3.

Stab HJ, der stets horizontal geführt wird, mit leichtem Druck (Schwergewicht) an. Bewegt sich der schwere Hebel zur Seite, so wird auch der Stab HJ zur Seite in die Lage LJ' gedrückt. Er bewegt sich also um das Stück $r = q \tan \alpha$ zur Seite, wo q die konstante Entfernung JH ist. Nun ist aber $\tan \alpha = \frac{1}{l} \cdot \frac{P_1}{P_3}$, daher $r = \frac{q}{l} \cdot \frac{P_1}{P_3}$, oder:

$$r = \text{konst.} \frac{P_1}{P_3} \cdot$$

Die Länge r ist also direkt proportional dem Druckverhältnis $\frac{P_1}{P_3}$.

Der grösste Wert von r ist 100 mm.

Die Abmessungen der Presse sind derartig, dass bei dieser Verschiebung ganz bestimmte Druckwerte P_3 angezeigt werden. Diese sind 300 kg, 1000 kg, 2000 kg oder 3000 kg, je nach der Höhe, in der das schwere Laufgewicht K auf dem Pendel festgestellt wird. Die Ver-

schiebung r und damit der Druck P_3 kann auf einer Trommel T aufgezeichnet werden. Sie wird ausserdem auf einen Zeiger übertragen, der einen vollen Kreis beschreibt, wenn der Druck von Null auf seinen Höchstwert steigt. Die Druckskalen umfassen 300 oder 200 Teile, von denen noch Zehntel genau geschätzt werden können. Die Genauigkeit der Druckablesung ist also $^1/_{3000}$ des Höchstdruckes.

Die Versuche.

Die Druckversuche wurden ähnlich angestellt wie früher, doch wurden zwei wichtige Änderungen vorgenommen. Einmal wurde erst ein Zylinder aus Na_2SO_4 durch hohen Druck mit der hydraulischen Presse hergestellt. Dieser wurde aus dem Druckzylinder herausgedrückt und seitlich soviel Salz abgeschabt, dass er sich ohne Reibung in den Druckzylinder hineinbringen liess. Die zweite wesentliche Verbesserung lag in der Temperaturmessung. Während bisher die Temperatur des eisernen Druckzylinders gemessen wurde in der Annahme, dass das Pressgut auch diese Temperatur wenigstens angenähert habe, wurde jetzt direkt das Thermoelement von unten in den mit einer Bohrung versehenen Salzzylinder eingeführt. Als Druckzylinder wurden Kohlestäbe aus Retortenkohle benutzt. Der untere war in der Mitte durchbohrt und enthielt die Gold-Konstantandrähte, die in den Salzzylinder führten. Die Erhitzung wurde wieder in dem Druckzylinder vorgenommen, so dass auch die Kohlestäbe, die den Druck übermittelten, mit erwärmt wurden. Die beobachteten Druck-Temperatur-Kurven enthalten also bei diesen Versuchen auch noch die Veränderungen mit, die durch die Erwärmung der Druckstäbe veranlasst wurden. Durch Kontrollversuche wurde festgestellt, dass die Erwärmung der Stäbe für sich eine durchaus lineare Beziehung von Temperatur und gemessenem Druck ergaben, also keine Unstetigkeiten aufwiesen. Die gefundene Unstetigkeit bei Untersuchung des eingebrachten Na_2SO_4 sind daher nur auf dieses zurückzuführen.

Von den angestellten Versuchen soll die folgende Reihe von sechs Versuchen mitgeteilt werden. Vorweg ist zu bemerken, dass auch bei Benutzung dieser Presse die Gleichungen gelten:

$$\Delta l = a\Delta t - K\Delta P,$$

sowie:

$$\Delta l = f\Delta P\text{[1]},$$

also:

$$\Delta P = \frac{a}{K+f}\Delta t.$$

---

[1]) Die Figuren 2 und 3 ergeben:

Hierbei ist aber f wesentlich grösser als bei der hydraulischen Presse: eine Druckerhöhung bis zum Höchstdruck bewirkt eine Bewegung von 1·9 mm im Gegensatz zu $^1/_6$ mm in der hydraulischen Presse.

Der grössere Wert von f bewirkt auch, dass man angenähert schreiben kann:

$$\Delta P = \frac{a}{f} \Delta t.$$

Aus den beobachteten Druck-Temperatur-Kurven lässt sich also direkt der Ausdehnungskoeffizient finden.

Versuch 1. Die folgenden Versuche sollen an den Figuren erläutert werden. Die gemachten Beobachtungen sind durch kleine Kreuze angezeigt. Da die Figuren alles Wesentliche wiedergeben, erscheint eine Mitteilung aller Zahlenwerte überflüssig. Die Versuche wurden alle an demselben 22 mm hohen Zylinderchen gemacht. Dasselbe war aus chemisch reinem Na_2SO_4 (Kahlbaum) zusammengepresst. Beim ersten Versuch wurde unter Benutzung der 1000 kg-Druckskala gearbeitet der Anfangsdruck auf etwa 500 kg gebracht und rasch erhitzt, indem ein Strom von $10^1/_2$ Amp. bei 70 Volt dauernd dem elektrischen Ofen zugeführt wurde. Das Resultat zeigt Fig. 4. Die beiden Kurven geben die Änderung der Temperatur mit der Zeit und des Druckes mit der Temperatur an. Die erste Kurve ist einfach die bekannte Erhitzungskurve, man erkennt eine deutliche Verzögerung der Erwärmung von Na_2SO_4, die bei $+240^0$ beginnt und bis $+265^0$ geht. Hier beginnt stärkeres Steigen der Temperatur, veranlasst durch den inzwischen wärmer gewordenen Stahlzylinder. Die Erwärmungskurve zeigt schwach aber deutlich eine weitere Verzögerung bei $+390^0$, die bis $+400^0$ reicht. Bei 520^0 wurde die Heizung abgestellt. Ein wesentlich anderes Bild zeigt die Temperatur-Druck-Kurve. Ein schwacher Knick tritt schon bei $+140^0$ auf. Zwischen $+200$ und $+240^0$ erhält die Kurve eine **S**-förmige Gestalt, indem zwischen $+220$ und $+235^0$ der Druck sinkt und dann wieder ansteigt. Beim weiteren Erhitzen wird bei $+380^0$ der Druckanstieg geringer und wird bei $+430^0$ sogar zu einem Druckabfall, der bis zum Ende des Versuches anhält. Dieser Druckabfall entspricht einer gewissen Kontraktion. Der Beginn fällt ungefähr mit der

---

$$r = q \cdot \tan \alpha \quad \text{und} \quad \Delta l = \frac{p}{o} \cdot n \cdot \sin \alpha.$$

Bei Benutzung der 1000 kg-Skala ergibt sich, wenn die Dimensionen der Presse berücksichtigt werden:

$$\Delta P = 2000 \tan \alpha, \quad \Delta l = 4{\cdot}15 \sin \alpha,$$

also nur angenähert $\Delta l = f \Delta P$, wobei $f = 0{\cdot}00208$.

Wärmetönung zusammen, die die erste Kurve dieser Figur anzeigt. Der Druckabfall bzw. die Kontraktion des Salzes liegt aber nicht bei der früher beobachteten Temperatur (385°). Beachtenswert ist besonders noch, dass die Unstetigkeit in der Druck-Temperatur früher (bei ± 200°)

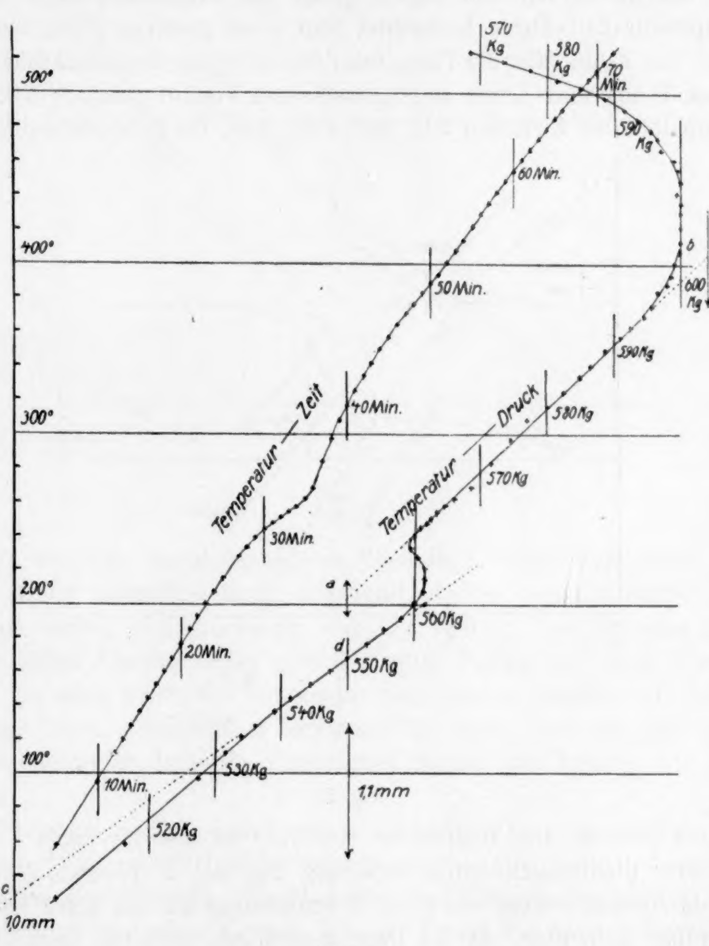


Fig. 4.

auftritt, als sie die Erhitzungskurve anzeigt (225°). Bei späteren Versuchen wurde dieses Verhalten nicht wieder beobachtet. Vielleicht spielt das geringe Wärmeleitfähigkeitsvermögen des Salzes hierbei eine Rolle, indem die Temperatur im Innern des Salzzylinders, die das Thermoelement angibt, infolge der raschen Erhitzung hinter der Temperatur, die sonst in dem Salze herrscht, zurückbleibt und der gemessene Druck

deshalb sich auf eine höhere Temperatur bezieht, nämlich der Durchschnittstemperatur des ungleichmässig erwärmten Salzzylinders.

Versuch 2. Anschliessend an Versuch 1 wurde der Abkühlungsversuch gemacht, der bis zur Temperatur von 375° ausgedehnt wurde. Die beiden Kurven von Fig. 5 geben das Ergebnis wieder. In der Temperatur-Zeit-Kurve beobachtet man einen geringen Knick bei etwa 512°. Bis dahin fällt die Temperatur etwas langsamer als nachher. Die Druck-Temperatur-Kurve zeigt geradlinigen Verlauf oberhalb 512° und unterhalb 475°. Zwischen 512 und 475° wird der Temperaturabfall all-

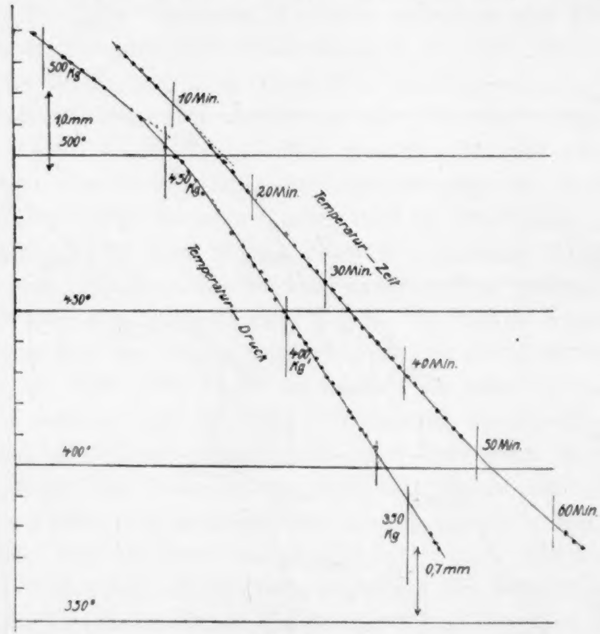


Fig. 5.

mählich grösser. Die Temperatur von 512° ist also für beide Kurven mit einer Richtungsänderung verknüpft. Der sich abspielende Vorgang in Salz ist also sowohl mit einer Wärmetönung als mit einer Längenänderung verbunden, da die Druckänderungen stets mit Längenänderungen zusammenhängen. Um welche geringe Grössen es sich in bezug auf die Längenänderungen handelt, zeigen die eingeschriebenen, auf Millimeter bezogenen Zahlen: Zwischen 535 und 390° beträgt der Längenunterschied nur 0·3 mm im Gegensatz zu dem erheblichen Druckunterschied.

Versuch 3. Um festzustellen, ob wirklich eine Unstetigkeit bei 385° auftritt, wurde anschliessend an Versuch 2 die Temperatur des

Salzes während etwa vier Stunden auf 430° gehalten und dann die Abkühlung bis 280° beobachtet. Die Fig. 6 zeigt in den beiden Kurven keine Unstetigkeiten, eine Modifikationsänderung zwischen diesen Temperaturen kann also auch nicht stattgefunden haben.

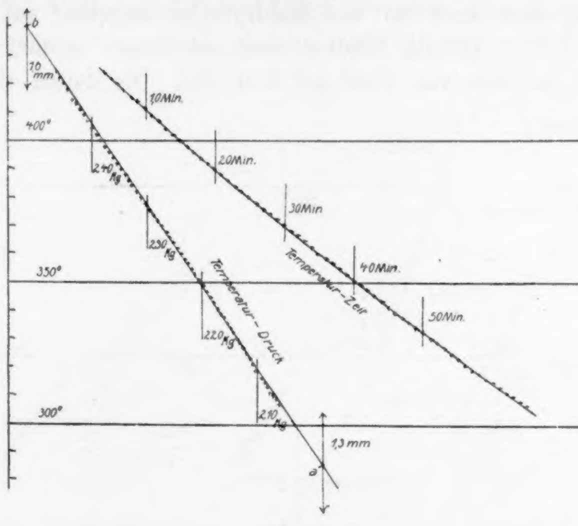


Fig. 6.

Versuch 4. Anschliessend an Versuch 3 wurde über Nacht auf 540° erhitzt und dann rasch abgekühlt, indem der elektrische Ofen entfernt wurde. Die Druckskala war hier 300 kg. Das Ergebnis zeigt Fig. 7. Beide Kurven haben eine **S**-förmige Gestalt mit einem Wendepunkt bei etwa 230°. Die Temperatur fällt anfangs rascher bis ± 400° und der Druck entsprechend langsamer bis dahin. Eine auf eine Modifikationsänderung deutende Unstetigkeit zeigen die Kurven bei 385° nicht.

Versuch 5. Bei dem Versuch, den die Fig. 8 darstellt, wurde zwischen 200 und 300° recht langsam erhitzt. Die Versuchsdauer betrug über fünf Stunden. Die Modifikationsänderung des Na_2SO_4 zeigt sich deutlich in beiden Kurven. Bei der Druck-Temperatur-Kurve beginnt die Richtungsänderung bei 243°, dann folgt ein gerader Teil bis etwa 253° und darauf eine neue Richtungsänderung. Zwischen 260 und 300° ist der Druckanstieg wieder linear. Die Erwärmungskurve (Temperatur-Zeit) zeigt Richtungsänderung bei gleichen Temperaturen, jedoch nicht so deutlich.

Versuch 6. Nachdem der Zylinder nach dem Versuch 5 über Nacht abgekühlt war, wurde ein Versuch mit besonders starker Heizung

gemacht. Das Ergebnis zeigt in den beiden Kurven der Fig. 9 die Modifikationsänderung (um 245°) deutlich an. Die Druck-Temperatur-Kurve zeigt bei 620° ein starkes Umbiegen, indem der Druck sinkt, während die Temperatur weiter steigt. Jetzt wurde die Heizung verringert und derartig reguliert, dass sie den Stahlzylinder ungefähr auf der Temperatur von 610° erhielt. Hierbei sank der Druck weiter, indem die Temperatur langsam von 680° auf 610° fiel. Die Zeiten sind in der

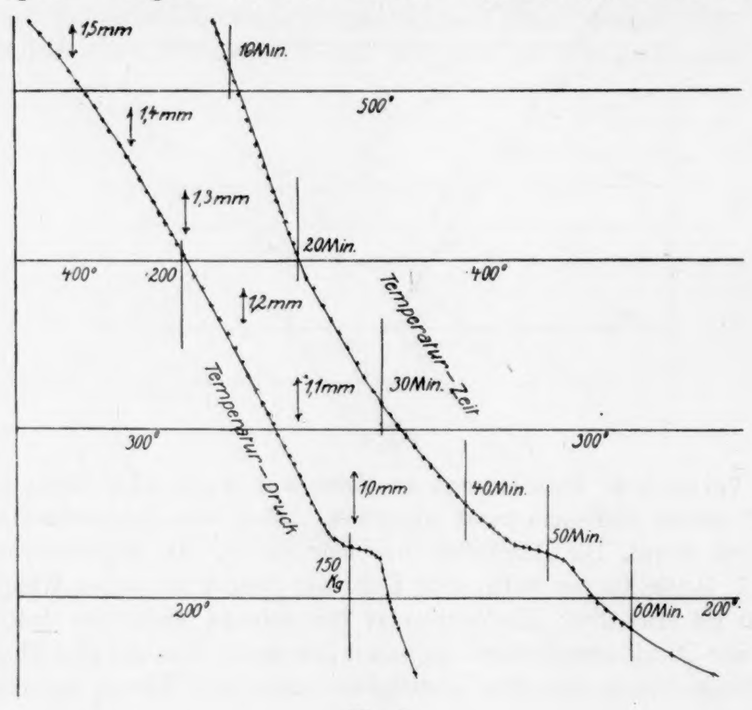


Fig. 7.

Figur eingeschrieben. Die Temperatur sollte über Nacht auf 610° gehalten werden, um festzustellen, ob im Laufe der Zeit vielleicht wieder eine Erhöhung des Druckes eintrat. Hierbei brannte aber der elektrische Ofen durch.

Da naturgemäss die relativ wenig festen Salze auch leicht unter Druck mechanische Umlagerungen erfahren können, sollen derartige Versuche an den früher untersuchten Metallen fortgesetzt werden. Hierbei wird sich auch feststellen lassen, ob mechanische oder chemische Ursachen das sonderbare Verhalten bedingen.

Aus einigen der Kurven wurde versucht den Ausdehnungskoeffizienten zu berechnen, entsprechend den oben angegebenen Formeln.

Die dem Druck entsprechenden Längenänderungen sind in den Figuren eingezeichnet. Aus Fig. 4 erhielte man unterhalb 200° zwischen 36° (*c*) und 168° (*d*) eine Ausdehnung von 0·1 mm. Das ergibt für das Zylinderchen von 220 mm einen Ausdehnungskoeffizienten von 0·000035. Oberhalb der Umwandlung ergibt sich zwischen den geradlinig interpolierten Werten bei 204° (*a*) und 406° (*b*) eine Ausdehnung von

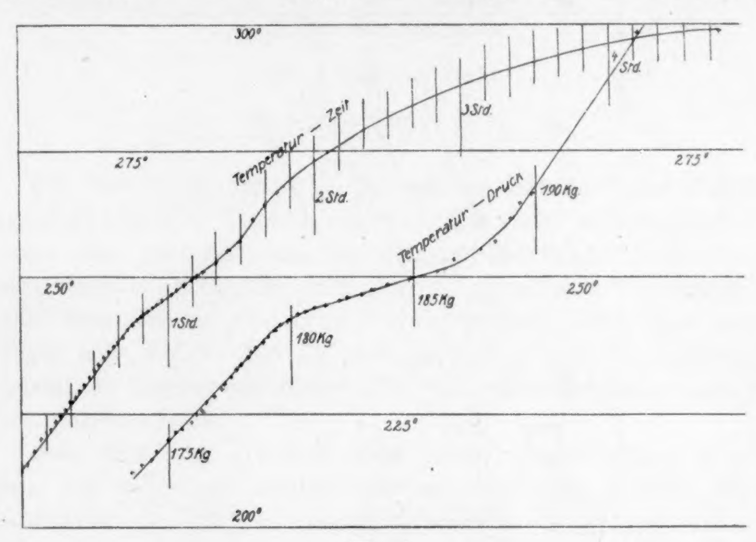


Fig. 8.

0·1 mm, mithin einen Ausdehnungskoeffizienten von 0·000023. Aus Fig. 6 berechnet sich zwischen 286° (*a*) und 438° (*b*) als Ausdehnungskoeffizient 0·00009. Ferner aus Fig. 9 zwischen 157° (*a*) und 311° (*b*) der Wert von 0·0006. Diese Zahlen weichen stark voneinander ab. Es folgt daraus, dass bei den Versuchen der Gleichgewichtszustand in weitem Masse überschritten wurde, da der wahre Ausdehnungskoeffizient nicht derartige Schwankungen zeigen kann.

Das Resultat der Versuche kann folgende Zusammenfassung angeben.

Zusammenfassung.

1. Es wurde mit Hilfe einer nicht hydraulischen Presse gezeigt, dass die früher bei 385° vermutete Umwandlung von Na_2SO_4 keine Modifikationsänderung sein kann.

2. Die Unstetigkeiten in den Druck-Temperatur-Kurven sind abhängig von der Erhitzungsgeschwindigkeit oder Abkühlungsgeschwindigkeit.

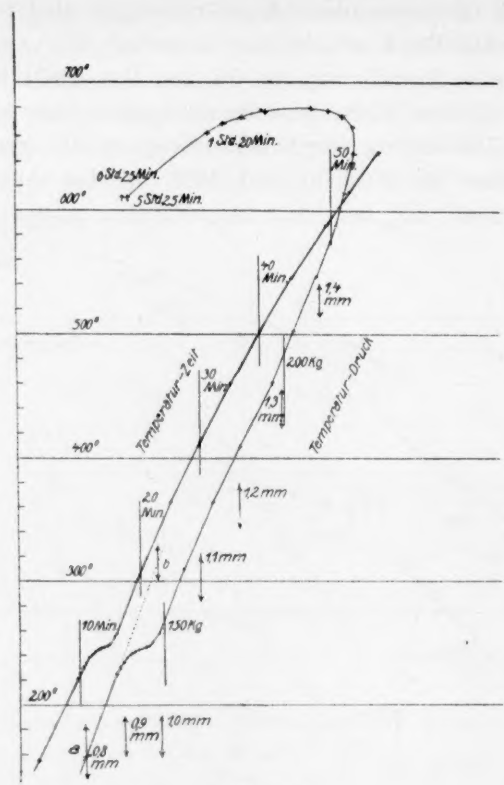


Fig. 9.

3. Die gewöhnlichen Abkühlungskurven (Temperatur-Zeit-Kurven) zeigen ebenfalls geringe Unstetigkeiten bei ungefähr denselben Temperaturen wie die Druck-Zeit-Kurven.

Hannover, im Juni 1916.

Über galvanische Veredlung von Metallen.

Von

Ch. M. van Deventer.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 16. 6. 16.)

§ 1. Vor einigen Jahren wurde in dieser Zeitschrift eine Mitteilung über galvanische Veredlung von Metallen veröffentlicht[1]), in welcher man beschrieb, wie ein weniger edles Metall (z. B. *Mg*) mit einem mehr edlen Metalle (z. B. *Zn*) in galvanische Verbindung gebracht, dennoch zum positiven Pol werden kann, wenn man nur das weniger edle Metall (*Mg*) in eine Schicht Alkohol-Wassermischung hineintaucht, indem das andere (*Zn*) von wässeriger Normalschwefelsäure umgeben bleibt.

Jene Mitteilung erwähnte zwei Arten von Veredlung. Bei der ersten Art waren die beiden Pole aus demselben Metalle gebildet (Selbstveredlung), bei der zweiten (Wechselveredlung) nicht aus demselben Metall.

Für beide Fälle versuchte man damals die Veredlung zu erklären aus dem Umstande, dass die alkoholische Schicht die Elektrizität schlecht leitet und somit als ein Semi-Isolator zu betrachten ist.

Die Veredlungserscheinungen wurden damals studiert mittels einem sehr einfachen Instrumentarium, das nicht einmal die E. K. des Systems zu bestimmen gestattete. Es war daher nicht ohne Wichtigkeit, die Sache aufs neue zu untersuchen, und dies geschah, als der eine der Beobachter in die Lage kam, sich von besseren Hilfsmitteln zu bedienen[2]).

§ 2. Bei dieser mehr eingehenden Untersuchung der Veredlungserscheinungen ergab sich:

a) dass dieselben nicht nur sich einstellten, wenn die Alkohol-Wassermischung, wie es früher der Fall war, mit einer sehr geringen

---

[1]) Ch. M. van Deventer u. H. J. van Lummel, Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 136 (1909); **71**, 117 (1910).

[2]) Dieselben wurden ihm von Herrn Prof. E. Cohen im van't Hoff-Laboratorium in Utrecht freundlichst zur Verfügung gestellt.

Menge Schwefelsäure verunreinigt wurde, sondern auch dann noch, als der Gehalt an Schwefelsäure so hoch stieg, dass die alkoholische Mischung schwerlich noch als ein Semi-Isolator betrachtet werden konnte;

b) dass die Veredlung nur dann eintrat, wenn der Wassergehalt der Mischung eine gewisse Grösse nicht überschritt. In den meisten Fällen war das Maximum 10 bis 12 Volum-$^0/_0$ Wasser, bisweilen aber müsste es weit niedriger gewählt werden.

Das erstgenannte Ergebnis rüttelte selbstverständlich an der Erklärung aus der semi-isolierenden Natur der alkoholischen Schicht, und wenn man den Grundgedanken nicht ganz aufgeben wollte, so sah man sich dennoch gezwungen, denselben dermassen abzuschwächen, dass die Theorie keineswegs mehr befriedigend heissen konnte.

§ 3. Beim Fortsetzen der Untersuchung fand man eine neue Tatsache, die zum ersten Male beim System (*Sn*, *Cd*) an den Tag kam.

Wenn man einen Stab von Zinn und einen Stab von Kadmium in normale Schwefelsäure hineinsenkt, so ist das Kadmium der unedle, negative Pol, und das Zinn der edle, positive. Wird jedoch die Schwefelsäure mit der alkoholischen Mischung[1]) überschichtet, und der Kadmiumstab in diese Schicht hinabgelassen, so wird letzterer in kurzer Zeit zum edlen Pol, indem er sich während des Überganges mit einer Schicht von Kadmiumsulfat überzieht, und die alkoholische Flüssigkeit von diesem Salze nichts (oder beinahe nichts) aufnimmt.

Bei der Wiederholung des Versuches wurde diese Tatsache immer wieder gefunden, und nachher konnte man auch bei allen anderen Metallpaaren sich davon überzeugen, dass der veredelte Pol immer mit einem Häutchen von Sulfat bekleidet wurde, indem in der Flüssigkeit das Sulfat gar nicht, oder nur spurweise aufzufinden war.

Auch gelang es mittels einfachen experimenta crucis die Beziehung zwischen Veredlung und Salzhautbildung festzustellen. Die Chloride von *Mg*, *Zn* und *Cd* sind bekanntlich in Alkohol ziemlich gut löslich. Wenn man nun Veredlungsversuche anstellt mit den Systemen (*Zn*, *Mg*), (*Cd*, *Zn*) und (*Sn*, *Cd*), doch statt H_2SO_4 als Säure HCl benutzt, so ist die Bildung von einem Salzhäutchen an dem zu veredelnden Stabe ausgeschlossen, und soll die Veredlung ausbleiben, wenn wirklich diese Erscheinung von einem Salzhäutchen hervorgerufen wird. In der Tat wurde nun für jene Systeme bei Benutzung von HCl keine Veredlung beobachtet, doch war das galvanische Verhältnis der Metalle des Systems ganz normal. Auch gelang es nicht bei jenen Versuchen

[1]) Dieselbe soll bei (*Sn*, *Cd*) nicht mehr als 4 bis 5 Volum-$^0/_0$ Wasser enthalten.

die Existenz eines Salzhäutchens nachzuweisen, und zeigte sich dagegen die alkoholische Flüssigkeit reich an Salz.

Man sah sich also zu dem Schlusse genötigt: bei den Versuchen mit Schwefelsäure (und fast immer wurde Schwefelsäure benutzt) ist die Veredlung von der Bildung eines unlöslichen Salzhäutchens bedingt.

Also ergab sich für die alkoholische Mischung eine neue Bedeutung. Nicht diese Mischung selbst ist das erste Bedingende, sondern das Salzhäutchen, und die Mischung hat nur die Funktion, das durch die Einwirkung der Säure gebildete Salz dazu zu zwingen, dass es auf dem Metallstab ein Häutchen bildet, indem das Salz in der Mischung unlöslich ist. Die Funktion der Mischung ist somit eine sekundäre, statt, wie erst angenommen wurde, eine primäre zu sein.

Mit diesen Ergebnissen war auch die Erklärung aus dem Semi-Isolieren der Mischung weggefallen.

§ 4. Weiter fand man mittels einfachen, doch unzweideutigen Versuchen, dass $MgSO_4 . 7 aq.$, $ZnSO_4 . 7 aq.$ und $CdSO_4 . 7 aq.$ im festen Zustande den Strom sehr schlecht leiten, und für die wasserfreien Salze darf man die geringe Leitfähigkeit à fortiori annehmen.

Diese Tatsache schien erst der Erklärung aus Semi-Isolation neues Leben einzuflössen. Denn es ergab sich, dass der veredelte Pol zwar nicht von einer schlecht leitenden Flüssigkeit umgeben war, wohl aber von einer schlecht leitenden Salzhaut, und also könnte vielleicht doch das Semi-Isolieren von bedingendem Einfluss sein. Indem man darüber nachdachte, gab jedoch Herr Prof. Cohen zur Erwägung, den mit Salzhaut überzogenen veredelten Pol als eine Elektrode der zweiten Gattung zu betrachten, und zu untersuchen, ob aus dieser Auffassung nicht eine Erklärung herauszufinden sei[1]).

Da es nun ohne Zweifel ein Vorteil ist, wenn man eine Erscheinung erklären kann ohne Zuhilfenahme eines behufs dieser Erscheinung aufgeworfenen neuen Erklärungsprinzips, und die Lehre von der Elektrode der zweiten Gattung ein schon durchgearbeitetes Kapitel der Elektrochemie bildet, versuchte man zu entscheiden, inwieweit diese Theorie zur Erklärung der Veredlungen mittels Alkohol benutzt werden

[1]) Die Lehre von der Elektrode der zweiten Gattung wurde zum ersten Male gegeben von Nernst. Zeitschr. f. physik. Chemie **4**, 129 (1889). — Vgl. Goodwin, Zeitschr. f. physik. Chemie **13**, 578 und Ostwalds grosses Lehrbuch, II. 1. 878 (1893). — Auch Nernsts Theor. Chemie, 3. Ausg., S. 651 ff. (1900). — Van Laars Elektrochemie, S. 144, behandelt ausführlich die Kalomelelektrode, welche einen besonderen Fall darstellt. — Ostwald schlägt den Namen Elektrode mit beweglichem Anion vor.

konnte. Und man sah bald, dass in der Tat eine nicht geringe Analogie zwischen einem veredelten Pole und einer Elektrode der zweiten Gattung aufzuweisen war.

Nernst gibt als Beispiel einen Streifen Silber, welcher mit Chlorsilber überzogen und in eine Lösung von Kaliumchlorid getaucht ist; bei der Kalomelelektrode hat man Quecksilber mit Kalomel überschichtet und mit einer Lösung von Zinkchlorid in Berührung gebracht. In dem Falle vom veredelten Kadmiumstabe ist der Stab mit einer Schicht von Kadmiumsulfat überzogen, und in Berührung mit einer Flüssigkeit gebracht, welche das Sulfat fast nicht löst, und eine beträchtliche Menge eines Elektrolyts, nämlich Schwefelsäure, enthält. Es ergibt sich also eine weitgehende Analogie. Zwar ist dieselbe nicht vollständig, indem erstens bei unseren Versuchen der lösliche Elektrolyt nicht ein Salz ist, sondern eine Säure, und zweitens ist die Zelle von Nernst reversibel, aber da es sich beim Problem der Veredlung mittels Alkohol zunächst nur um eine rohe, annähernde Erklärung handelt, so ist man berechtigt, sich auf eine Analogie in rohem Sinne zu berufen, und es scheint in der Tat eine solche Analogie zu existieren. Auch haben bald zu beschreibende Versuche in wässeriger Lösung dargetan, dass auch da bei Benutzung von Säure als Elektrolyt ein unedler Pol veredelt werden kann.

Man glaubt also zu dem Schlusse berechtigt zu sein: bei der galvanischen Veredlung mit Alkohol verhält sich der veredelte Metallstab der Hauptsache nach als eine Elektrode der zweiten Gattung.

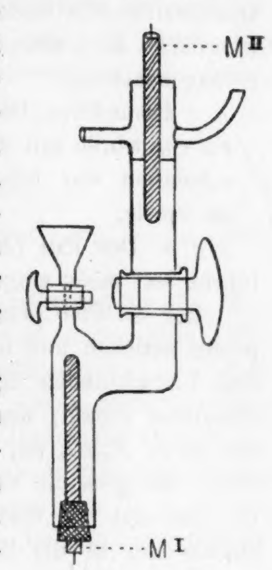
Es sei auch darauf hingewiesen, dass Anionelektroden häufig stark edel sind und bei einem Versuche mit einer Elektrode (Hg, Hg_2SO_4) in Alkohol-Wasser-Schwefelsäuremischung dieselbe stark edel gefunden wurde.

§ 5. Bei den Versuchen, die in den früheren Mitteilungen beschrieben, benutzte man immer eine aufrecht stehende gerade Röhre. welche in der unteren Hälfte einen Metallstab (z. B. *Zn*) und Schwefelsäure enthielt, indem man auf die Säure vorsichtig eine Schicht Alkohol goss, in welche man den zu veredelnden Stab (z. B. *Mg*) tauchte. Bisweilen trat die Veredlung sofort ein; oft jedoch musste man an der Grenze der zwei Flüssigkeiten ein wenig rühren, und manchmal auch wartete man, bis die Veredlung eingetreten war, ohne besondere Massregeln zu ergreifen.

Obwohl bei diesen Versuchen eine beträchtliche Anzahl von Veredlungen gefunden wurde, liess die Methode immer ungewiss, wie gross im Augenblick der Veredlung der Gehalt an Wasser und Säure der

Mischung sei. Daher benutzte man jetzt einen Apparat, welcher die Zusammensetzung der Veredlungsflüssigkeit genau zu kennen verhiess. Die Skizze jenes Apparats bedarf nur wenig zur Erläuterung.

Der Diameter des Rohres ist ein wenig mehr als 1 cm, und derjenige der Öffnung des Hahnes 1 cm. Die alkoholische Mischung wird bei geschlossenem Hahne oben eingegossen (nachdem man zuvor den unteren Teil der Röhre und auch das Innere des Hahnes mit Normalschwefelsäure angefüllt hat) und mit dem den Metallstab I führenden Gummipfropfen verschlossen. Der Stab II des zu veredelnden Metalles (z. B. *Mg*) wird in die alkoholische Flüssigkeit hineingesteckt. Offenbar ist man jetzt imstande, den oberen Teil mit einer Flüssigkeit von bekannter Zusammensetzung anzufüllen, und erst nachher öffnet man den Hahn.



Die Stäbe waren nicht nur in Verbindung mit einem Multiplikatorgalvanometer (Typus du Bois-Raymond), sondern auch mit einem Instrumentarium zur E. K.-Bestimmung, an welchem das Galvanometer als Nullapparat Anteil hatte. Die E. K.-Bestimmung wurde mittels einer Kompensationsmethode ausgeführt.

Fast immer war das Ende des zu veredelnden Stabes (*M* II) 3 cm vom Hahne entfernt und derselbe 3 cm in die Mischung hineingetaucht.

Mit diesem Apparate wurde eine gewisse Anzahl der früher schon aufgefundenen Veredlungen aufs neue und eingehender untersucht, und zwar für die Systeme:

(*Zn*, *Zn*); (*Cd*, *Cd*)

und (*Zn*, *Mg*); (*Cd*, *Mg*); (*Cd*, *Zn*) und (*Sn*, *Cd*).

Wie schon im § 2 gesagt wurde, ergaben sich Veredlungen für Mischungen von stark wechselndem Gehalt an Wasser und Säure (Schwefelsäure); meistens jedoch benutzte man eine sehr leicht darzustellende Mischung, welche man erhielt, indem man zu einem halben Liter sogenannten absoluten Alkohol 0·85 cm reine konzentrierte Schwefelsäure zutropfen liess, was eine Säurenormalität von $^1/_{15}$ gab. Nur für das System (*Sn*, *Cd*) sah man sich genötigt, nicht mehr als 4 bis 5 Volum-% Wasser zuzulassen und die Normalität der Säure auf 0·08 oder 0·04 zu wählen.

Auch wurden die Metallstäbe erst tüchtig gereinigt. *Mg* tauchte man einen Augenblick in norm. H_2SO_4; *Zn* und *Cd* jedoch wurden erst mit Sandpapier gerieben, und dann während drei Viertelstunden in norm. H_2SO_4 gestellt.

Schliesslich sei erwähnt, dass der zu veredelnde Metallstab nicht amalgamiert sein darf; vielleicht ist die Salzhaut an einer amalgamierten Oberfläche zu locker, jedenfalls wirkt die Amalgamation auf die Veredlung nachteilig.

Bemerkung. Die früher beschriebene Veredlung von *Zn* in bezug auf *Sn* wurde mit dem neuen Apparate nicht zurückgefunden. Wahrscheinlich war bei der früheren Beobachtung eine Verunreinigung im Spiele.

§ 6. Der Fall (*Sn*, *Cd*), der zur Entdeckung des Salzhäutchens führte, soll mehr eingehend beschrieben werden.

Der *Cd*-Stab (und auch der *Sn*-Stab) wurde sorgfältig mit Sandpapier gerieben und in ein Gläschen mit norm. H_2SO_4 gebracht. Nach drei Viertelstunden führte man den Zinnstab in den unteren Teil des Apparates hinein, und füllte die Röhre (auch das Loch des Hahnes) mit norm. H_2SO_4 an, schloss den Hahn, klemmte den Apparat in das Stativ und goss die Veredlungsmischung hinein. Dann spülte man den *Cd*-Stab erst mit Wasser, dann mit der Veredlungsflüssigkeit ab, und steckte ihn in die Röhre hinein; man öffnete den Hahn und beobachtete das Galvanometer. Fast immer zeigte sich erst ein Ausschlag in unedlem Sinne, welcher jedoch bald anfing zurückzulaufen, den Nullpunkt passierte und in einen edlen Ausschlag umschlug. Sobald jener edle Ausschlag einen gewissen nicht zu geringen Betrag erreicht hatte, brachte man die Zelle mit dem Kompensationsinstrumentarium in Verbindung und machte Bestimmungen während längerer Zeit. Gewöhnlich war die E.K. am Ende dieser Zeit etwas geringer als im Anfange; man muss sich daher mit einer rohen Zahl begnügen und dieselbe ist rund 180 Millivolt.

Darauf wurde der *Cd*-Stab aus der Zelle genommen, mit gewöhnlichem absolutem Alkohol tüchtig gewaschen, und eine kurze Zeit in eine Röhre mit lauem Wasser gestellt. Dieses Wasser prüfte man mit H_2S auf *Cd*, mit $BaCl_2$ auf SO_4, und jedesmal erhielt man entschiedene Reaktion.

Schliesslich sog man die alkoholische Flüssigkeit aus der Zelle und prüfte auch diese Flüssigkeit mit H_2S. Meistens erhielt man gar keine Reaktion, und nur ein einziges Mal eine äusserst schwache.

Man darf also ganz gewiss schliessen:

auf dem *Cd*-Stabe befindet sich eine merkliche Menge von $CdSO_4$,

und:

die Veredlungsflüssigkeit enthält kein Salz oder nur äusserst geringe Spuren.

§ 7. Nachdem diese Tatsachen aufgefunden waren, wiederholte man die Versuche mit den anderen Systemen, und man könnte die Existenz von Salzhäutchen für alle bis jetzt untersuchten Fälle nachweisen, und dieselben sind, wie schon gesagt:

$$(Zn, Zn); \quad (Cd, Cd)$$

und $$(Zn, Mg); \quad (Cd, Mg); \quad (Cd, Zn),$$

indem jedesmal die alkoholische Mischung keine oder nur äusserst schwache Reaktion ergab.

Bemerkung. Indem es bei den Wechselveredlungen für (Zn, Mg), (Cd, Mg), (Cd, Zn) und (Sn, Cd) Regel ist, dass in den ersten Minuten der Ausschlag in unedlem Sinne stattfindet (und also das Metall I anfänglich den edlen Pol bildet), so wurde doch bisweilen das Metall II edel gefunden, sobald man das Galvanometer beobachten konnte. Offenbar war alsdann im Laufe der notwendigen präparierenden Manipulationen die Salzhaut schon gebildet.

§ 8. Gefunden wurde (indem der Pol M^{II} immer der veredelte ist) bei der Veredlung für die Systeme:

(Zn^{I}, Zn^{II})	E. K.	= 380	Millivolt
(Cd^{I}, Cd^{II})	„	= 220	„
(Zn^{I}, Mg^{II})	„	= 425	„
(Cd^{I}, Mg^{II})	„	= 87	„
(Cd^{I}, Zn^{II})	„	= 68	„
(Sn^{I}, Cd^{II})	„	= 185	„

Bemerkung. Eine frühere Mitteilung [Zeitschr. f. physik. Chemie **71**, 147 (1910)] war der Bestimmung einer Korrektion der Veredlungserscheinungen gewidmet. Damals jedoch beobachtete man nur Ausschläge am Galvanometer ohne die E. K. zu bestimmen. Bei den neuen Versuchen ergab sich aber, dass der Korrektion nur eine ganz unerhebliche wesentliche Bedeutung zukommt. Zwar behält sie einen demonstrativen Wert bei qualitativen Versuchen mit Ausschlägen, aber in bezug auf die E. K. kann man die Korrektion vernachlässigen, indem den Zahlen der E. K. doch nur eine annähernde Bedeutung zukommt.

Jedoch, die oben mitgeteilten Zahlen geben noch nicht ohne weiteres

den Einfluss des Alkohols zu erkennen. Ist doch die Veredlungsflüssigkeit selbst auch eine verdünnte Schwefelsäurelösung, und um die Wirkung des Alkohols richtig zu beurteilen, soll man den Effekt der Veredlungsflüssigkeit mit demjenigen einer wässerigen Lösung von gleicher Normalität, oder eher noch von gleicher Ionenkonzentration vergleichen.

Nun wurden — wenn das Metall I immer in Normalsäure getaucht war, und das Metall II in wässeriger Schwefelsäure von der angegebenen Konzentration — folgende Zahlen gefunden:

(Zn^I, Zn^{II})	$n/15$:	Zn^{II}	edel mit E. K.	= 140	Millivolt
„	$n/250$:	„	„ „ „	= 203	„
(Cd^I, Cd^{II})	$n/15$:	Cd^{II}	„ „ „	= 40	„
„	$n/250$:	„	„ „ „	= 109	„
(Zn^I, Mg^{II})	$n/15$:	Mg^{II}	unedel „ „	= 830	„
(Cd^I, Mg^{II})	$n/15$:	„	„ „ „	= 1110	„
(Cd^I, Zn^{II})	$n/15$:	Zn^{II}	„ „ „	= 203	„
„	$n/15$:	„	„ „ „	= 166	„
(Sn^I, Cd^{II})	$n/25$:	Cd^{II}	„ „ „	= 175	„
„	$n/125$:	„	„ „ „	= 138	„

Mit annähernder Genauigkeit lässt sich jetzt für den veredelnden Einfluss des Alkohols folgender Schluss ziehen:

Durch die Alkohol-Wassermischung wird eine Veredlung hervorgerufen, welche für die nachfolgenden Fälle durch die nebenstehenden Zahlen ausgedrückt wird:

(Zn^I, Zn^{II})	ungefähr	200	Millivolt
(Cd^I, Cd^{II})	„	160	„
(Zn^I, Mg^{II})	„	1250	„
(Cd^I, Mg^{II})	„	1200	„
(Cd^I, Zn^{II})	„	250	„
(Sn^I, Cd^{II})	„	350	„

Bemerkung. Angenommen wurde, dass in der alkoholischen Mischung die Ionenspaltung bei gleicher Normalität der Säure weniger fortgeschritten ist als im Wasser. Die Zahlen der vorigen Tabelle zeigen jedoch, dass ein Unterschied in der Spaltung nur von geringem Einfluss ist. Selbstverständlich haben die Zahlen nur Gültigkeit für einen bestimmten Wassergehalt der Mischung.

§ 9. Auch aus diesen Zahlen ist zur näheren Erklärung der Erscheinung nicht viel zu lernen. Und dies ist leicht verständlich, da die Lehre von der Elektrode der zweiten Gattung für ihre Anwendung in

Einzelheiten die Kenntnis von Tatsachen erfordert, welche noch nicht studiert wurden[1]). Unbekannt sind ja: die Löslichkeit der Sulfate in die alkoholischen Mischungen, der elektrolytische Lösungsdruck des Metalls für dieselben Flüssigkeiten und der Wert der Ionenspaltung.

Die Kraft einer Zelle mit einer Elektrode der zweiten Gattung, ohne Häutchenbildung jedoch, wurde für einen wichtigen Fall auch bei Benutzung alkoholischer Lösung bestimmt.

Untersucht wurde nämlich der Fall:

Wasser, norm. H_2SO_4, (Zn, Hg) || Hg, Hg_2SO_4, alkoholische Mischung.

Man fand die (Hg, Hg_2SO_4)-Elektrode edel und die E. K. des Systems = 1535·5 Millivolt, indem das System:

Wasser, norm. H_2SO_4, (Zn, Hg) || $n/25$ H_2SO_4, (Hg, Hg_2SO_4), Wasser

eine E. K. = 1592 Millivolt gab. Der Unterschied ist nicht gross.

§ 10. Unter den früher beschriebenen Veredlungen befindet sich auch der Fall von Zinn in bezug auf Blei mit Salzsäure als Säure. Diese Veredlung hat die ganze Untersuchung stark beeinflusst, da sie zur jetzt als irrig erkannten Meinung führte, dass die Veredlung von der Art der Säure unabhängig sei.

Man untersuchte jetzt auch diesen Fall aufs neue, und fand zunächst, dass, wenn man Zinn und Blei beide in normale Salzsäure taucht, das Blei zwar edel ist, die E. K. des Systems jedoch sehr gering, etwa 10 Millivolt. Schon daraus lässt sich mit Wahrscheinlichkeit folgern, dass eine geringe Abänderung in den Bedingungen genügen wird, um das Verhältnis der Pole abzuändern, und es dazu vielleicht schon ausreichend ist, wenn man das Zinn in mehr verdünnte wässerige Säure taucht, indem das Blei von normaler Säure umflossen bleibt.

In der Tat war für das System:

norm. HCl, Wasser, Pb || $n/25$ HCl, Wasser, Sn

das Zinn der edle Pol, und die E. K. ungefähr 35 Millivolt oder etwas mehr, einmal sogar 90 Millivolt.

Also tritt für das System (Pb^I, Sn^{II}) die Veredlung auch ohne Alkohol ein, und gehört dieselbe nicht zur jetzigen Untersuchung.

Bemerkung. Erwähnt sei jedoch, dass wenn man dennoch die alkoholische Flüssigkeit benutzte, die Reaktionen zur Auffindung eines Salzhäutchens bald negativ, bald schwach positiv ausfielen. Anscheinend bildet sich im Anfang ein Häutchen, das sich später löst. Die

[1]) Vgl. Ostwald, Gr. Lehrbuch II. 1. S. 878 ff. (1893); van Laar, Elektrochemie, S. 144 ff.

E. K. war 50 bis 60 Millivolt; bei einigen Versuchen anfänglich höher.

§ 11. Erwähnt wurde (§ 4), dass bei den Veredlungsversuchen mit Alkohol der lösliche Elektrolyt eine Säure ist, indem Nernst's Theorie nur ein Salz berücksichtigt, und es deshalb fraglich erscheinen kann, ob es berechtigt ist, jene Theorie auch im Sinne einer rohen Analogie zur Erklärung unserer Veredlungen mit Alkohol zu Hilfe zu rufen. Deshalb erschien es von Wichtigkeit, sich nach Tatsachen umzusehen, welche in rein wässerigen Lösungen stattfinden, und dennoch als Veredlungen zu betrachten sind, obschon der Elektrolyt eine Säure ist. Gelang es, solche Erscheinungen zu finden, so würde man berechtigt sein, die Nernstsche Lehre auszudehnen und sie als gültig zu betrachten, auch für den Fall, dass der Elektrolyt eine Säure ist.

In der Tat gelang es nachzuweisen, dass ein Pol von Blei beträchtlich veredelt wird, d. h. ein höheres Elektrodenpotential erhält, wenn er mit einer Schicht $PbSO_4$ überzogen ist.

Bemerkung. Ein Bleistäbchen wurde mit Sandpapier gerieben, mit verdünnter HNO_3 ein wenig geätzt und während 24 Stunden der Berührung mit 16 %iger Schwefelsäure überlassen. Das in dieser Weise zubereitete Stäbchen wurde ohne weiteres benutzt, indem man darauf achtete, dass die Oberfläche unversehrt blieb.

Man fand bei zwei Versuchen für das System:

$$A: \quad (Zn, Hg), \text{ norm. } H_2SO_4 \parallel n/20 \; H_2SO_4, \; Pb, \; PbSO_4$$

die E. K. = 0·93 und 0·81 Millivolt, und für das System:

$$B: \quad (Zn, Hg), \text{ norm. } H_2SO_4 = n/20 \; H_2SO_4, \; Pb$$

die E. K. = 0·61 und 0·56 Millivolt.

Bemerkung. Nach dem Versuche mit dem geätzten Stäbchen wurde dasselbe mit Wasser gewaschen und während zwei Minuten in eine ein Fünftel gesättigte Lösung von Ammonacetat getaucht. Darauf spülte man es mit Wasser und $n/20$ H_2SO_4 ab, und benutzte es sofort zum Versuche *B.* — In der Acetatlösung reagierte man, nach starker Verdünnung, mit Übermass verdünnter H_2SO_4 und H_2S (auch mit K_2Cr_2Oy) und bekam jedesmal entschiedene Reaktionen auf $PbSO_4$ und *Pb.*

Die Bekleidung mit einer Schicht Bleisulfat veredelt also den Bleipol mit einem Betrag von einem Viertel bis zu einem Drittel Volt.

Man versuchte dieses Ergebnis zur Ausführung einer Wechselveredlung zu benutzen und studierte in erster Linie das Verhältnis von *Ni* zu *Pb.*

Zwar ist nach Wilsmores Tafel *Ni* in bezug auf *Pb* unedel; man hatte aber schon gefunden, dass beim Systeme:

$$Ni^{I} \mid \text{norm. } H_2SO_4 \mid Pb^{II}$$

das *Pb* der unedle Pol ist. Diese Wahrnehmung wurde weiter verfolgt, und es ergab sich, dass für das System:

$$A\colon\quad Ni^{I} \mid \text{norm. } H_2SO_4 \mid Pb^{II},$$

bei zwei Versuchen, die E. K. = 0·21 und 0·24 Volt war, und das *Ni* edel, und für das System:

$$B\colon\quad Ni^{I} \mid \text{norm. } H_2SO_4 \mid Pb^{II}, PbSO_4$$

die E. K. = 0·06 und 0·11 Volt war, und das *Pb* edel.

In zweiter Linie studierte man die Wechselveredlung von *Pb* in bezug auf *H*[1]).

Das System:

$$A\colon\quad Pb^{I} \mid {}^5/_2\text{-norm. } H_2SO_4 \mid H$$

gab (bei drei Versuchen) E. K. = 0·270; 0·250 und 0·290 Volt, indem *H* der edle Pol war, und:

$$B\colon\quad Pb^{I}, PbSO_4 \mid {}^5/_2\text{-norm. } H_2SO_4 \mid H$$

E. K. = 0·080; 0·050 und 0·080 Volt, indem *Pb* der edle Pol war.

In beiden Fällen fand also eine Wechselveredlung und eine Erhöhung des Elektrodenpotentials des Bleis mit etwa einem Drittel Volt statt.

Es ist also gestattet, die Nernstsche Theorie auszudehnen, und der Anwendung derselben zur Erklärung der Veredlungserscheinungen mit Alkohol steht nichts mehr im Wege.

§ 12. Zum Schlusse sei es gestattet, eine Lösung des folgenden Problems zu versuchen: Warum verhält Aluminium sich in verdünnter Schwefelsäure als ein edles Metall in bezug auf Zink, wenn es nicht amalgamiert ist, indem das amalgamierte Aluminium in bezug auf Zink unedel ist, wie es die Natur jener Metalle auch verlangt.

Bemerkung. Dass das amalgamierte Aluminium sich als ein stark unedles Metall beträgt, wurde schon 1859 von Tissier (Compt. Rend. **49**, 54) mit schlagenden Versuchen bewiesen und in einer häufig übersehenen Abhandlung mitgeteilt. Ich selbst bestimmte die E. K. des Systemes:

$$Al \mid \text{norm. } H_2SO_4 \mid (Zn, Hg),$$

---

[1]) Die Wasserstoffelektrode tauchte in $^5/_2$-norm. H_2SO_4 und war sorgfältig präpariert von Herrn Dts. R. A. Mees, welcher mir dieselbe freundlichst zur Verfügung stellte.

und fand 0·4 Volt, indem das Al edel ist. Auch zeigte sich, dass bei Berührung von einem Streifen amalgamierten Aluminiums mit einer halb gesättigten Zinksulfatlösung das Zink allmählich in metallischem Zustande vom Aluminium verdrängt wird. [Chemisch Weekblad **4**, 629 (1907); vgl. Zeitschr. f. physik. Chemie **69**, 136.]

Das gewöhnliche, nicht amalgamierte Aluminium ist mit einem Oxydhäutchen bedeckt. Bei Berührung mit verdünnter Schwefelsäure bildet sich an der Oberfläche eine Schicht von basischem Sulfat, $Al\left\{\begin{matrix} SO_4 \\ OH \end{matrix}\right.$, das sich in Wasser nur spurweise löst, indem von den gelösten Molekeln ein gewisser Anteil in die Ione Al und SO_4 mit OH zerfällt. Die verdünnte Säurelösung jedoch enthält ausser den Ionen H und SO_4 auch das Ion (OH), und also sind die Gruppen da, welche zur Kombination $\left\{\begin{matrix} SO_4 \\ (OH) \end{matrix}\right.$ führen können, und das Gleichgewicht:

$$Al\left\{\begin{matrix} SO_4 \\ OH \end{matrix}\right. \rightleftarrows \overset{\mathrm{III}}{Al} + \overset{\mathrm{II}}{SO_4} + \overset{\mathrm{I}}{OH}$$

zeigt sich alsdann existenzfähig. Zwar ist die Anzahl jener Gruppen tatsächlich sehr gering, virtuell aber ist sie sehr gross, weil fortwährend, beim Verschwinden von SO_4 und OH, neue Mengen entstehen werden.

Diese Vorstellung, wenngleich verwickelt, erscheint nicht zu abenteuerlich, und wenn man sie als Hypothese zulässt, kann man auch hier die Lehre von der Elektrode der zweiten Gattung anwenden. Denn man hat ein Metall, Al, mit einer Schicht von schwer löslichem Salz bedeckt, $Al\left\{\begin{matrix} SO_4 \\ OH \end{matrix}\right.$, in Berührung mit einer Flüssigkeit, welche die Ione SO_4 und OH enthält, wenngleich die Menge der (OH)-Ione tatsächlich gering ist, virtuell aber gross. Der Aluminiumstab kann also als eine $\left.\begin{matrix} SO_4 \\ OH \end{matrix}\right\}$-Elektrode mit hohem Potential betrachtet werden.

Natürlich ist dieser Erklärungsversuch nur ein Versuch; derselbe scheint aber mit anerkannten Ansichten in Übereinstimmung zu sein.

Die Tatsache, dass das amalgamierte Aluminium unedel in bezug auf Zink ist, soll uns darauf aufmerksam machen, dass ein Salzhäutchen, um den Pol zu veredeln, nicht zu locker sein soll, denn sonst überherrscht die normale Wirkung vom Metall auf die Lösung, und tritt die Rolle des Häutchens zurück. Jedoch sei das Häutchen auch nicht ohne Lockerheit: es soll eine unmittelbare Berührung zwi-

schen Metall und Flüssigkeit bestehen. Offenbar ist dies beim gewöhnlichen Aluminium der Fall: das Metall ist mit einem kräftig schützenden Oxydhäutchen überschichtet, das dennoch Löcher hat, denn bei der Einwirkung von verdünnter Schwefelsäure entwickelt sich Wasserstoff. Beim amalgamierten Aluminium dagegen sind die Zwischenräume zwischen den Oxydteilchen zu gross, und auch die Teilchen des basischen Sulfats liegen so weit auseinander, dass das unterliegende Amalgam imstande ist, seine eigene Wirkung auf die Flüssigkeit zum Siege zu führen. Das Verhalten des amalgamierten Metalls ist also nicht im Widerspruch mit unserer Erklärung über das Verhalten des nicht amalgamierten Aluminiums.

§ 13. Zusammenfassung der Ergebnisse.

1. Beschrieben wurde ein neuer Apparat, in welchem mit einer Veredlungsflüssigkeit von bekannter Zusammensetzung gearbeitet werden kann.

2. Mit diesem Apparat wurde die Existenz von mehreren Veredlungen aufs neue bestätigt.

3. Man konnte die Veredlungsflüssigkeit nicht länger als einen Semiisolator betrachten.

4. Gefunden wurde, dass der veredelte Stab sich mit einer Schicht von einem Salze bekleidet, das sich in der Flüssigkeit nicht löst und die Elektrizität schlecht leitet.

5. Gefunden wurde, dass die Veredlung nicht eintritt, wenn sich kein Salzhäutchen bildet.

6. Der veredelte Stab ist der Hauptsache nach zu betrachten als eine Elektrode der zweiten Gattung.

7. Verteidigt wurde die Ansicht, dass die Veredlungserscheinungen der Hauptsache nach als Erscheinungen einer Zelle mit einer Elektrode der zweiten Gattung zu erklären sind, und die Erklärung aus der semiisolierenden Natur des Alkohols wurde zurückgenommen.

8. Für mehrere Fälle wurde die E. K. bei Veredlungen mit Alkoholmischung bestimmt.

9. Man bestimmte auch für mehrere Fälle die E. K., wenn die verdünnte Säure im oberen Teile des Apparates keinen Alkohol enthielt.

10. Gefunden wurde, dass die Veredlung von Zinn in bezug auf Blei auch ohne Alkohol stattfindet.

11. Gezeigt wurde, dass ein Bleistab von einer Schicht Bleisulfat

erheblich veredelt wird, und man führte zwei Wechselveredlungen mit einem präparierten Bleistäbchen aus.

12. Man skizzierte eine Theorie behufs Erklärung der Tatsache, dass nicht-amalgamiertes Aluminium in bezug auf Zink edel ist, indem das amalgamierte Aluminium in bezug auf Zink stark unedel ist.

Zum Schlusse spreche ich Herrn Prof. E. Cohen meinen herzlichsten Dank aus für das fortwährend gezeigte Interesse.

Utrecht, Juni 1916.

Über die Dissociation der Salicylsäure.

Von

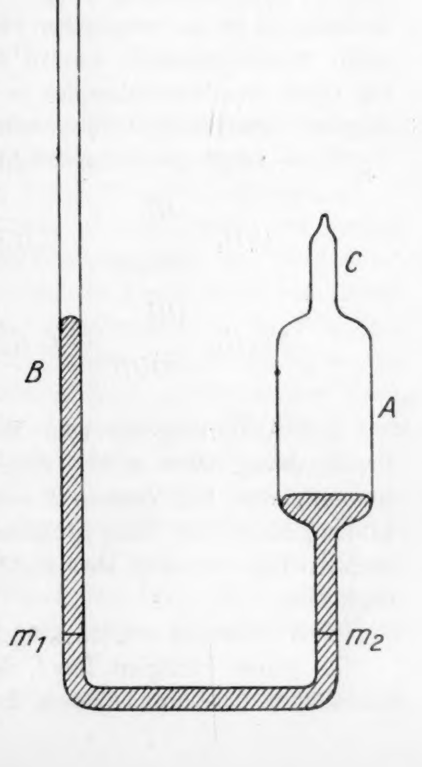
J. A. Christiansen.

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 22. 8. 16.)

In einer Abhandlung [Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 91 (1916)] haben E. Bauer und R. Orthner die Spaltung der Salicylsäure in Phenol und Kohlensäure untersucht und meinen bewiesen zu haben, dass der genannte Prozess merkwürdigerweise bei 203° nicht vollständig verlaufe, obschon er nach den Kondensationsversuche derselben Forscher bei dieser Temperatur sicher nicht umkehrbar ist. Da die Reaktion eine homogene Gasreaktion ist, würde dieses Resultat, wenn es richtig wäre, unsere Anschauungen über die Natur der chemischen Reaktionen ganz erheblich erschüttern.

In Anbetracht der Wichtigkeit der Sache und gelegentlich einer Untersuchung über andere Gasgleichgewichte in Besitz einer zweckmässigen Apparatur habe ich den Versuch wiederholt.



Der Apparat bestand aus einem U-förmigen Glasrohr B (inneren Diameter 1·5 mm) mit angeschmolzenem Behälter A (Volumen etwa 42 ccm). Durch das Rohr C wurden etwa 40 g Quecksilber eingeführt und,

die abgewogene Menge Salicylsäure, in einem kleinen, dünnwandigen Kapillarrohr eingeschmolzen. Der Apparat wurde mittels der Gaedepumpe evakuiert, unter gleichzeitiger Erwärmung und mit B in wagerechter Stellung, das Rohr C wurde zugeschmolzen, und endlich wurde A in einem vertikal gestellten elektrischen Ofen angebracht. Mittels des Kathetometers wurde die Verbindungslinie der zwei Marken m_1 und m_2 horizontal gestellt und bei kaltem Ofen die Höhe des Quecksilbers über m_1 gemessen. Der Ofen wurde bis zur gewünschten Temperatur erwärmt, wobei das kleine Rohr zersprang. Der erreichte Druck ergab sich, von kleinen Korrektionen abgesehen, als Differenz der Quecksilberhöhen nach und vor der Erwärmung, die Höhen von der Marke m_1 gemessen. Bei Abkühlung bis zur Zimmertemperatur wird jetzt alles Phenol (Salicylsäure oder Salol) verdichtet, während Wasser und Kohlensäure dampfförmig bleiben. Es ist also möglich, direkt die gebildeten Mengen von Wasser und Kohlensäure zu bestimmen.

Ganz einwandfrei ist diese Methode ja nicht, weil Wasser nicht unlöslich in Phenol ist. Eine Überschlagsrechnung (Daten siehe Landolt und Börnsteins Tabellen, 4. Aufl., S. 592) ergibt eine Löslichkeit von der Grössenordnung 1 mg Wasser bei Versuch 2, was einen sehr bedeutenden Fehler verursachen kann. Die Ergebnisse sind jedoch gegenseitig übereinstimmend, was in der Weise erklärt werden kann, dass das Lösen des Wasserdampfes in dem bereits verdichteten Phenol ein langsam verlaufender Diffusionsprozess ist.

Zwei Vorgänge sind möglich:

$$C_6H_4\left\langle{OH \atop COOH}\right. \rightarrow C_6H_5OH + CO_2. \tag{I}$$

$$2\,C_6H_4\left\langle{OH \atop COOH}\right. \rightarrow C_6H_4\left\langle{OH \atop COOC_6H_5}\right. + H_2O + CO_2. \tag{II}$$

Bei Abkühlung bis zum Wasserdampfdruck Null und erneuter Druckmessung wäre es also möglich, direkt die gebildete Salolmenge zu bestimmen. Bei Versuch 2 wurde dieses versucht, zuerst bei Abkühlung bis —12°. Eine Abkühlung mit Kohlensäureschnee wurde am nächsten Tage versucht, aber nicht durchgeführt, weil der Apparat verunglückte.

Zwei Versuche wurden ausgeführt (vgl. S. 703).

Es wurde korrigiert für 1. den Dampfdruck der Flüssigkeit, bzw. Quecksilber, Phenol und Wasser, 2. Temperaturdifferenz der zwei Queck-

Versuch 1.

Temperatur 199° ± 2°
Volumen des Behälters 41·4 cm³.
Abgewogen 13·0 mg Salicylsäure.

	Berechnet vollständige Dissociation vorausgesetzt	Gefunden		
		nach etwa 1·5 Stunden	nach 24 Stunden	nach 48 Stunden
Gesamtdruck cm *Hg*	7·74 cm	6·91 cm	7·52 cm	7·60 cm
Kohlensäure + Wasser	3·87 „	—	—	3·84 cm

Versuch 2.

Temperatur 203° ± 1°.
Volumen des Behälters 42·0 cm³.
Abgewogen 21·1 mg Salicylsäure.

	Berechnet vollständige Dissociation vorausgesetzt	Gefunden		
		nach etwa 1·5 Stunden	nach 24 Stunden	nach 48 Stunden
Gesamtdruck (nach Gl. I)	12·38 cm	—	12·30 cm	12·65 cm
Kohlensäure + Wasser (nach I oder II)	6·19 „	—	6·48 „	6·51 „
Kohlensäure allein (nach Gl. I)	6·19 „	—	5·89 „	—

silbersäulen, 3. Änderungen des Volumens, von der Steigung des Quecksilbers, in Rohr *B* verursacht, 4. für die Kapillardepression des Quecksilbers und endlich für 5. Luft vom Kapillarröhrchen herrührend.

Alle Drucke sind auf 0° reduziert und sind unter der Voraussetzung berechnet, dass alle die teilnehmenden Stoffe den Gasgesetzen gehorchen. Beide Versuche zeigen, dass die Abweichung vom Dissociationsgrad 1 kaum grösser als der Versuchsfehler ist. In Versuch 2 ist der Druck im Laufe der letzten 24 Stunden 0·35 cm gestiegen, was durch Hydrolyse von zuerst gebildetem Salol erklärt werden kann, wenigstens stimmt es damit sehr gut überein, dass der CO_2-Druck nach 24 Stunden um 0·30 cm hinter dem berechneten zurückbleibt. Der Gesamtdruck nach 48 Stunden ist 0·27 cm grösser als der berechnete. Diese Abweichung lässt sich durch Gegenwart einer Spur von Feuchtigkeit erklären (0·1 mg Wasser gibt einen Druck von etwa 0·2 cm). Hiermit stimmt es auch, dass der Druck von $CO_2 + H_2O$, der unabhängig davon ist, ob der Prozess nach I oder II verläuft, 0·31 cm grösser als der berechnete ist.

Dass Baur und Orthner (loc. cit.) unter ähnlichen Bedingungen

einen Dissociationsgrad von nur etwa 25% gefunden haben, rührt wahrscheinlich von der von ihnen angewandten kurzen Versuchsdauer (3 bis 4 Stunden) her.

Zusammenfassung.

Wie nach den unzweifelhaft negativen Kondensationsversuchen Baurs und Orthners (loc. cit.) zu erwarten war, im Gegensatz aber zum Ergebnis ihrer Spaltungsversuche, habe ich gefunden, dass die Salicylsäure bei einer Temperatur von etwa 200° vollständig in Phenol und Kohlensäure zerlegt wird.

Kopenhagen, Chemisches Laboratorium der Universität.
17. August 1916.

Über den osmotischen Druck der Kolloide.

VI. Mitteilung[1]):
Über den osmotischen Druck der Gelatine.

Von

Wilhelm Biltz.

(Nach Versuchen von **Günther Bugge** und **Ludwig Mehler.**)

(Mit 1 Figur im Text.)

(Eingegangen am 26. 7. 14.)

Das osmotische Verhalten von Gelatine, dem Urbilde der Kolloide, ist bereits mehrfach, insbesondere von B. Moore und H. E. Roaf[2]) und von R. S. Lillie[3]) geprüft worden. Der Inhalt dieser Arbeiten ist in dem Lehrbuche der Kolloidchemie von R. Zsigmondy[4]) ziemlich eingehend berücksichtigt und damit der Allgemeinheit besser zugänglich geworden, als es leider vordem der Fall war. Moore und Roaf untersuchten vornehmlich den Einfluss von Temperaturänderungen auf den osmotischen Druck der Gelatinelösung. Lillie wandte sich ausserdem in sehr zahlreichen Versuchen der Frage zu, ob und wie der Druck durch Zusatz von Fremdstoffen (Nichtelektrolyten, Säuren, Basen und Salzen) verändert wird; von seinen Ergebnissen berührt sich mit dem Inhalte des Folgenden besonders der Befund, dass Basen den Druck sehr wesentlich erhöhen, mithin eine Aufteilung der Molekularaggregate der Gelatine veranlassen. Andere Fragen betreffs des osmotischen Verhaltens der Gelatine waren indessen noch offen geblieben.

Vor allem die nach der Absolutgrösse der Molekularaggregate. Es lassen sich hierfür die Messungen der zitierten Autoren nicht gut auswerten, ja, es war überaupt noch nicht die Vorfrage erledigt, ob sich unter Einhaltung der gleichen Bereitungsweise immer ein und dasselbe

---

[1]) I. Mitteilung, Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 357 (1909); II. Mitteilung, ebenda **73**, 481 (1910); III. Mitteilung, ebenda **77**, 91 (1911); IV. Mitteilung. ebenda **83**, 625 (1913); V. Mitteilung, ebenda **83**, 683 (1913).

[2]) Biochem. Journ. **2**, 34 (1906).

[3]) Journ. of Physiology **20**, 127 (1907/1908).

[4]) Kolloidchemie, Leipzig 1912, S. 237 ff., 249.

Molekularaggregat von Gelatine in Lösung würde erhalten lassen. Ich betone ausdrücklich und ganz im Sinne unserer Vorgänger Molekularaggregat; denn dass die in Lösungen von Eiweissstoffen und eiweissähnlichen Stoffen enthaltenen Massenteile normalerweise nicht Moleküle im chemischen Sinne sind, scheint ausser Zweifel zu sein. Gewiss wird man in andern Fällen das Kolloidmolekül mit dem chemischen identifizieren müssen, so beim Hämoglobin, vielfach auch bei den von uns früher untersuchten Farbstoffen und Dextrinen. Aber bei den meisten Eiweissstoffen und Glutinen ist, wie dies B. Moore und W. H. Parker[1]) schon vor Jahren empfohlen haben, zwischen Molekül und „solution aggregat" zu unterscheiden, einfach schon um deswillen, weil die Empfindlichkeit des Lösungszustandes gegen geringe Eingriffe spezifisch kolloidchemischer Art ist, und weil sie sehr viel grösser ist, als man es von der chemischen Analyse und Synthese her kennt.

Wir prüften des weitern die Abhängigkeit der Grössen der Molekularaggregate von der Konzentration. Besonderes Gewicht wurde auf den Vergleich von Gelatineproben gelegt, die in mannigfacher Weise gereinigt und in mannigfacher Weise hergestellt worden waren. Die letzten Versuche betrafen die osmotische Messung einer Reihe von technischen Präparaten aus verschiedenen Stadien des Gewinnungsprozesses.

Mehrfach war in unsern frühern Untersuchungen der Zusammenhang des osmotischen Drucks, also der Grösse der Kolloidteilchen mit der Zähigkeit und der Goldzahl der Lösungen hervorgetreten. Diesen nachzuprüfen, bot die Gelatine willkommene Gelegenheit.

Folgende Gelatinen wurden untersucht:

1. Eine für Trockenplatten von der Firma Dr. C. Schleussner, A.-G. Frankfurt a. M. verwendete sog. „harte Emulsionsgelatine", die wir der gütigen Vermittlung durch Herrn Dr. Lüppo Cramer verdanken. Sie wird im folgenden als „Trockenplattengelatine" zitiert werden.

Sie diente als Ausgangsmaterial für die nachstehenden, gereinigten Präparate. Bei der Reinigung wurden Arbeitsvorschriften benutzt, die sich teils unter Entfernung der eigentlichen Eiweissstoffe in ziemlich tiefgreifender Weise die Reindarstellung von Glutin zum Ziele setzen (Verfahren von Sadikoff, Faust und Moerner), teils nur möglichst alle Elektrolyte beseitigen sollen (Verfahren von Dhéré und Gorgolewski). Auf die Entfernung der letzten Eiweissreste kam es uns zwar durchaus nicht an, wohl aber darauf, zu sehen, wie sich bei diesen Eingriffen das Molekularaggregat der Gelatine verhält.

[1]) The Amer. Journ. of Physiology 7, 261 (1902).

2. Gelatine nach Sadikoff[1]. 100 g Trockenplattengelatine wurden mehrere Tage mit ätherhaltigem Wasser gewaschen und dann unter Erwärmen auf dem Wasserbade in 20%iger Magnesiumsulfatlösung aufgelöst. Die heiss filtrierte und dann abgekühlte Lösung wurde so lange mit einer Magnesiumsulfatlösung, die in bezug auf *HCl* 0·5%ig war, versetzt, bis keine weitere Fällung mehr eintrat. Der voluminöse Niederschlag wurde auf einer Nutsche gesammelt[2], bis zum Verschwinden der sauren Reaktion mit Wasser gewaschen und in heissem Wasser gelöst. Die abgekühlte Lösung wurde durch Salzsäurezusatz auf einen *HCl*-Gehalt von weniger als 1% gebracht und mit dem drei- bis vierfachen Volumen Alkohol versetzt. Man neutralisierte nun mit Ammoniak und liess den entstandenen Niederschlag sich absetzen; dann wurde der Alkohol abgegossen und der Niederschlag mit Wasser gewaschen. Schliesslich löste man den Niederschlag in wenig warmem Wasser, liess die Masse erstarren und befreite sie von der Hauptmenge Wasser, indem man sie zunächst einige Tage über Schwefelsäure und dann 24 Stunden im Hochvakuum über Schwefelsäure beliess. Das Präparat sah schwach bräunlich aus.

3. Gelatine nach Dhéré und Gorgolewski[3]. Trockenplattengelatine wurde bei Kellertemperatur (ca. 5°) mit Wasser, das mit Äther überschichtet war, gewaschen. Zunächst eine Woche lang mit gewöhnlichem, destilliertem Wasser; dann vier Wochen lang mit Leitfähigkeitswasser. Der Wasserwechsel erfolgt alle 2—3 Tage. Die extrahierte Gelatine wurde ohne Behandeln mit Alkohol gesammelt und getrocknet wie bei 2. Weisse bis hellgelbliche Blättchen.

4. Gelatine nach Faust[4]. 50 g Trockenplattengelatine wurden mehrere Tage mit täglich gewechseltem, ätherhaltigem Wasser (je ca. $1^1/_2$ Liter) ausgezogen. Die gequollene Gelatine wurde dann 24 Stunden lang mit Wasser, dem ein wenig Ammoniakflüssigkeit zugesetzt war, extrahiert und bis zum Verschwinden der alkalischen Reaktion gewaschen. Weitere 24 Stunden lang wurde mit ganz schwach essigsaurem Wasser behandelt und wieder ausgewaschen. Schliesslich wurde die Gelatine noch mit 10%iger Kochsalzlösung extrahiert und ausgewaschen, bis die Chlorreaktion verschwand, was sehr lange dauerte. Man erwärmte nun die gequollene Gelatine auf 50°, wobei sie schmolz, und fällte die

[1] Zeitschr. f. physiolog. Chemie **46,** 387 (1905); **48,** 130 (1906).

[2] Beim Absaugen von Gelatineniederschlägen erübrigt sich häufig die Verwendung von Filtern; der Niederschlag selbst bildet ein solches.

[3] Compt. rend. **150,** 934 (1910).

[4] Arch. f. experim. Pathologie u. Pharmakologie **41,** 309 (1898).

flüssige Lösung mit Alkohol, wobei sich die Gelatine als sehr fein pulveriger Niederschlag abschied. Das Absetzen der Gelatine erforderte sehr viel Zeit (8—14 Tage); schneller kommt man zum Ziele, wenn man die Entmischung der wässerig-alkoholischen Lösung und der Gelatine durch Kataphorese beschleunigt, indem man die Masse in einer negativ aufgeladenen Platinschale zum Absitzen bringt. Härten des Niederschlags mit Alkohol, Auflösen in wenig Wasser, Erstarrenlassen und Trocknen, wie bei 2. Hellgelbliche bis bräunlichgelbliche Blättchen.

5. Gelatine nach Moerner[1]). Das Verfahren ist fast das gleiche, wie bei Faust, nur wird statt des sehr verdünnten Ammoniaks mit 1 Liter ca. 0·5%iger Kalilauge (auf 100 g Gelatine) digeriert, und zwar längere Zeit (ca. $1^1/_2$ Wochen). Dabei ging sehr viel Gelatine in Lösung. Auch die übrigen Reinigungsverfahren arbeiten mit grossen Verlusten, aber nicht in dem Maße. Das Zurückgebliebene wurde zunächst mit verdünnter Essigsäure, dann mit Wasser und schliesslich mit Alkohol behandelt. Ein Extrahieren mit Neutralsalzlösungen findet hier nicht statt. Weisse Blättchen.

Nr. 6—9 sind vier Gelatinemuster aus dem Betriebe der Deutschen Gelatinefabriken, Höchst a. M., für deren Überlassung wir der genannten Firma zu ganz besonderem Danke verpflichtet sind. Sie sollen hier als „Technische Gelatine I—IV" bezeichnet werden. Über die Herstellung dieser Proben berichteten uns die Fabriken freundlichst das Folgende:

Als Rohmaterial ist ausschliesslich die Haut von Kälbern benutzt; sie wurde mit reinem Ätzkalk enthaart, danach zur Lokerung der Faser ca. 2 Monate mit reinem Ätzkalk behandelt und durch Waschen mit salzsäurehaltigem Brunnenwasser vom Kalk fast vollkommen befreit. Eine vollständige Entfernung ist bei dem verwandten, an sich kalkhaltigen, ziemlich harten Wasser nicht möglich. Das Material wurde unter Zusatz von Wasser im Wasserbade langsam auf ca. 55—60° erwärmt und 10—12 Stunden bei dieser Temperatur erhalten. Die abgezogene Gallerte gab die Probe I. Der Rückstand wurde mit frischem Wasser 15 Stunden auf ca. 70° erhalten und ein zweiter Abzug (Probe II) gewonnen. Der dritte Abzug (Probe III) wurde durch Erwärmen in beinahe siedendem Wasserbade erhalten, und die Probe IV schliesslich dadurch, dass man die letzten Reste des Leimleders durch Einleiten von direktem Dampf auskochte. Die Abzüge III und IV ergeben beim Trockenprozesse nicht mehr ganze Blätter und werden technisch erst

[1]) Zeitschr. f. physiolog. Chem. **28**, 471 (1899).

durch Zusatz guter Gelatine brauchbar. Wir erhielten diese Proben unvermischt.

Zur Bestimmung des Aschengehaltes nahm man die Gelatinen lufttrocken, wie sie waren, oder exsikkatortrocken, wie sie nach den Reinigungsprozessen hinterblieben. Man verkohlte zunächst die Probe durch vorsichtiges Erhitzen, am besten von oben her; brachte dann durch stärkeres Erhitzen die organische Substanz zum Verbrennen und glühte, bis die Asche weiss bis gelblich aussah und gewichtskonstant war. Eine qualitative Analyse der Asche von Trockenplattengelatine ergab als Hauptbestandteile Calcium und Phosphorsäure, als Nebenbestandteile Fe, Mg, Cl, SO_4, CO_3 und Alkali.

	Asche			Asche
Trockenplattengelatine	1·4 %	Technische Gelatine	I	1·55 %
Gelatine nach Sadikoff	0·25 „	„ „	II	2·03 „
Gelatine nach Dhéré und G.	0·62 „	„ „	III	2·25 „
Gelatine nach Faust	0·063 „	„ „	IV	2·4 „
Gelatine nach Moerner	2·7 „			

Bei weitem am vollständigsten wirkt also hinsichtlich des Aschengehaltes das Reinigungsverfahren von Faust, ungünstig wirkt das von Moerner; begreiflicherweise lässt sich das dabei verwendete Kali nur schlecht entfernen. Die Aschengehalte der technischen Gelatinesorten ordnen sich nach ihrer sonstigen Güte.

An den früher verwendeten Osmometern wurden keine Veränderungen vorgenommen. Nur empfiehlt es sich, den Deckelteil[1]) aus reinem Nickel herstellen zu lassen. Als Membranen genügten hier durchweg solche aus Kollodium von der üblichen, oft von uns verwendeten Herstellungsweise[2]); ein Dichten durch Ferrocyankupfer war nicht vonnöten. Nach jedem Versuche wurde die einwandfreie Beschaffenheit der Membranen durch Prüfung des Aussenwassers auf Gelatine besonders kontrolliert. Man dampfte dazu das Aussenwasser auf einige Kubikcentimeter ein und prüfte es mit dem Gelatinereagens von Eugen Schmidt[3]). Wir konnten damit in 1 ccm noch 0·05 mg Gelatine sicher erkennen.

Die Versuchstemperatur wurde durch einen elektrisch geheizten grossen Wasserthermostaten auf $20{\cdot}0^\circ \pm 0{\cdot}1^\circ$ erhalten. Wir hätten, um

[1]) Mit einem Steigrohr; das zweite, Fig. 1 [Zeitschr. f. physik. Chemie **73**, 485 (1910)] gezeichnete, ist überflüssig.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **68**, 365 (1909).

[3]) Chem.-Ztg. 1910, 839. 3 g Ammoniummolybdat, 25 ccm NHO_3 (D = 1·2), 250 ccm H_2O.

die Hydrolyse der Gelatine möglichst hintenan zu halten, gern bei noch niedrigerer Temperatur gearbeitet, wenn nicht selbst verdünnte Lösungen dabei gelatiniert wären; und sich nur auf höchst verdünnte Lösungen zu beschränken, verbot sich bei der Kleinheit der Drucke.

Zur Herstellung der Lösungen wurde mit besonderer Sorgfalt stets möglichst gleichmässig verfahren. Die abgewogene Gelatine wurde mit der benötigten Menge Wassers in einem Kolben 15 Min. lang in einem Wasserbade von 80—90° unter Umschwenken erwärmt, wobei sie sich jedesmal vollständig löste. Man kühlte die Lösung dann sofort unter der Wasserleitung auf 20° ab, füllte sie in das Osmometer und versetzte sie zum Schutze gegen Fäulnis mit 1—2 Thymolkryställchen. Auch das Aussenwasser wurde durch Thymol, das ohne jeden Einfluss auf die Einstellung des osmotischen Drucks ist, geschützt.

Die Messung des osmotischen Drucks nahm im allgemeinen 24 Stunden in Anspruch. Zur Gehaltsbestimmung wurde ein möglichst grosser Teil des Osmometerinhalts abgemessen, in einer Platinschale auf dem Wasserbade eingedampft und der Rückstand in einem auf 35—40° geheizten Vakuumexsikkator zu konstantem Gewicht gebracht.

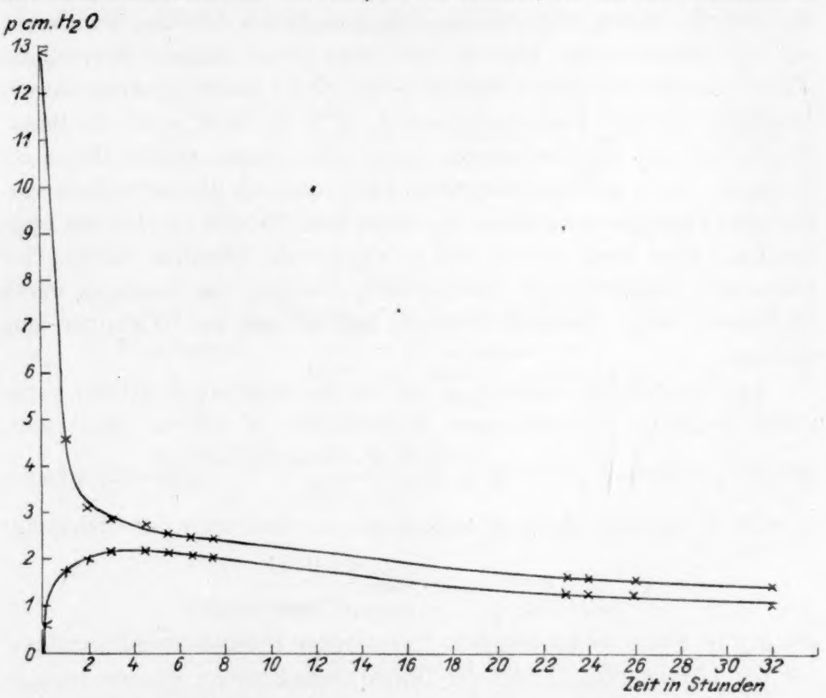
Vor und nach jedem Versuche wurde die Zähigkeit der Lösung gemessen. Es dienten diese Messungen nur zur Kontrolle des ungestörten Versuchsverlaufes. Abnorme Zustandsänderungen durch Eintritt von Fäulnis oder Verluste durch Undichtigkeit der Membranen machten sich dabei leicht bemerkbar. Für den Zweck des zuverlässigen Vergleichs sei auf die am Schlusse dieser Arbeit mitgeteilten systematischen Zähigkeitsmessungen verwiesen.

Die zur Verwendung kommenden Lösungen erschienen bei makroskopischer Betrachtung klar; die Endlösungen waren, soweit sie die Konzentration von ca. 0·2% überschritten, ein wenig getrübt.

Die Druckmessungen ergaben uns zunächst die Abhängigkeit der osmotischen Steighöhe von der Zeit. Bei den Dextrinen (vgl. Abhandlung V) war schliesslich stets Druckkonstanz eingetreten; bei den Farbstoffen war das nicht der Fall gewesen. Auch hier bei den Gelatinelösungen fiel der Druck stets mehr oder weniger schnell nach Überschreiten eines Maximums. Es liegt dies im Wesen der Sache; denn Gelatinelösungen altern — vgl. darüber näheres in den Abschnitten über die Goldzahlen und die Zähigkeitsmessungen — bekanntlich merklich auch schon dann, wenn sie in Glasgefässen aufbewahrt werden; um so viel eher im Osmometer unter der Wirkung der Osmose. Zwei Grenztypen von Druck-Zeitkurven wurden beobachtet: entweder sank der Druck nach Erreichung des höchsten Punkts mit ziemlich geringer und ziem-

lich gleichförmiger Geschwindigkeit. Dann konnte man aus dem absinkenden Kurvenast leidlich genau auf die Anfangszeit Null extrapolieren und so den wahrscheinlichsten Druck der unveränderten Ausgangslösung ermitteln. Da aber die so extrapolierten Werte von dem der maximalen Steighöhe nur sehr wenig verschieden waren, begnügten wir uns stets, diesen als den charakteristischsten zu registrieren.

In andern Fällen sank nach Erreichung des Maximums der Druck zunächst ziemlich schnell und erst später langsam. Solche Kurven sind charakteristisch für die Dialyse von Stoffen, für die die Membranen



nicht völlig undurchlässig sind, also für Elektrolyte oder stark abgebaute, verfaulte Eiweissstoffe. Wir erhielten indessen auch ähnliche, wenn auch nicht so stark fallende Kurven bei den konzentriertern Lösungen des nach Moerner bereiteten Präparates und bisweilen auch sonst in stärkern Lösungen. Dann ist eine Extrapolation kaum mit einiger Sicherheit auszuführen, und es ist hier wohl das Beste, lediglich den maximalen, als den zutreffendsten Wert, zu wählen. In den meisten Fällen sicherten wir uns gegen grobe Fehler noch besonders durch Aufnahme der Druck-Zeitkurve bei absinkendem Druck. Man stellte von vornherein die Wassersäule im Steigrohr über den zu erwartenden Druck. Sehr

bequem ist es, dazu an das Steigrohr wenig über seinem untern Ende eine nach oben gebogene, kommunizierende Röhre anzuschmelzen, die durch ein Stück Gummischlauch mit einem kleinen Trichter verbunden ist. Man kann von hier aus die Steighöhe beliebig regulieren. Während der Messungen selbst ist das seitliche Rohr abgesperrt, und die in ihm stehende Wassermenge bildet dann lediglich toten Raum.

Wie die Figur zeigt, ergänzt sich eine Kurve von oben mit der von unten ganz gut; meist bleibt sie einige Millimeter höher, doch nicht immer. Eine wirkliche Konstanz haben wir weder bei der Einstellung von unten, noch bei der von oben jemals erhalten, auch nicht, als wir Versuche bis über 5 Tage ausdehnten. Einige Vorversuche sollten zunächst Aufschluss darüber geben, ob die Bereitungsweise unserer Lösungen bündige Resultate gestattet, d. h. ob nicht etwa die Beeinflussbarkeit der Gelatinelösungen durch nicht genau gleiche Dauer des Erhitzens beim Auflösen dergestalt wäre, dass sie die Reproduzierbarkeit der Versuche ausschlösse. Es zeigte sich (Tabelle 1): das war nicht der Fall. Eine nach Dhéré und Gorgolewski bereitete Gelatine bot keine sehr beträchtlichen Unterschiede, als man die Lösungen durch 15 Minuten langes Erhitzen bereitete, und als man sie 30 Minuten lang erhitzte.

In den Tabellen bedeutet p die um die kapillare Steighöhe korrigierte Steighöhe in Zentimetern Wassersäule; M ist das „Molekulargewicht", berechnet nach: $M = \frac{846 \,.\, T \,.\, \text{Prozentgehalt}}{p}$. Die Zähigkeiten ($\eta$) sind in absoluter Zählung angegeben; sie sind nach der Gleichung:

$$\eta = s_{\text{Subst.}} \cdot z_{\text{Subst.}} \cdot \frac{0{\cdot}0101}{z_{\text{Wasser}}}$$

aus der in einem Ostwaldschen Viskosimeter beobachteten Durchflusszeit der Lösung ($z_{\text{Subst.}}$) und der Durchflusszeit reinen Wassers (z_{Wasser}) berechnet; die Dichte der Lösung ($s_{\text{Subst.}}$) konnte gleich Eins gesetzt werden; 0·0101 ist die Zähigkeit des Wassers in C. G. S. Einheiten bei 20°[1]).

Aus den Tabellen 2, 3, 5 und 6 folgt zunächst, dass der osmotische Druck verdünnter Gelatinelösungen dem Gesetze von Boyle-Mariotte leidlich genau gehorcht. Es schien in allen diesen vier Fällen berechtigt, aus den erhaltenen Molekulargewichten das Mittel zu ziehen. Der Fehler der Abweichungen beträgt dann 10—20 %; er ist aller Wahrscheinlichkeit nach hauptsächlich durch die Unsicherheit

[1]) Landolt-Börnstein-Roth, 4. Aufl. S. 77.

Tabelle 1[1]).

Vorversuche mit Gelatine nach Dhéré und Gorgolewski.

Nr.	Endkonzentr. in %	p cm H_2O	M	Bemerkungen
1	0·202	2·48	20000	frisch gelöst, 15 Min. erwärmt
2	0·249	3·3	19000	„ „ 15 „ „
3	0·090	1·2	18500	„ „ 30 „ „
4	0·265	3·1	21500	„ „ 30 „ „

Tabelle 2.

Trockenplattengelatine.

Nr.	Endkonzentr. in %	p cm H_2O	Zähigkeit . 10^{-2} anfangs	zum Schluss	M
1	0·086	1·94	1·06	1·11	11000
2	0·16	3·86	1·51	1·56	10000[2])
3	0·17	3·44	1·19	1·33	12000
4	0·185	4·35	1·55	1·88	10500
				Mittel	10900 ± 10 %

Tabelle 3.

Gelatine nach Sadikoff.

Nr.	Endkonzentr. in %	p cm H_2O	Zähigkeit . 10^{-2} anfangs	zum Schluss	M
1	0·042	1·17	0·987	0·987	8900
2	0·072	1·48	1·03	1·04	12100
3	0·169	3·12	1·02	1·20	13400
4	0·238	5·72	1·20	1·38	10300
				Mittel	11000 ± ca. 15 %

Tabelle 4.

Gelatine nach Dhéré und Gorgolewski.

Nr.	Endkonzentr. in %	p cm H_2O	Zähigkeit . 10^{-2} anfangs	zum Schluss	M
1	0·052	0·60	1·02	1·02	21500
2	0·062	0·62	1·05	1·11	25000
3	0·077	1·03	1·06	1·13	18500
4	0·152	1·35	1·13	1·51	28000
5	0·195	1·54	1·15	1·77	31000

bedingt, die in der Zugrundelegung der maximalen Steighöhe liegt. Immerhin erlaubt die erreichte Genauigkeit bündige Schlüsse, da die

[1]) Versuchstemperatur 25°. Die Versuche stammen noch von meinem frühern Mitarbeiter, Herrn Dr. Pfenning, den jetzt der Tod für sein Vaterland der Arbeit entrissen hat.

[2]) Zwei Tage lang unter Fäulnisschutz gealterte Gelatinelösung.

Tabelle 5.

Gelatine nach Faust.

Nr.	Endkonzentr. in %	p cm H_2O	Zähigkeit . 10^{-2} anfangs	zum Schluss	M	
1	0·088	1·28	1·02	1·09	17000[1]	
2	0·090	1·44	1·02	1·06	15500	Mittel
3	0·17	3·10	1·11	1·20	14000	15500 ± 10 %
4	0·21	3·32	1·16	1·48	16000	
5	0·093	1·90	1·05	1·06	12000	Einstellung von oben
6	0·167	2·30	1·09	1·49	18000	„ „ „

Tabelle 6.

Gelatine nach Moerner.

Nr.	Endkonzentr. in %	p cm H_2O	Zähigkeit . 10^{-2} anfangs	zum Schluss	M
1	0·080	3·54	1·08	1·10	5600
2	0·227	12·0	1·16	1·44	4680
3	0·237	9·36	1·16	1·47	6250
				Mittel	5500 ± 20 %

Verschiedenheit der Molekulargewichte der einzelnen Gelatinen bis über 100 % ausmacht. Mangelhafter ist die Übereinstimmung in Tabelle 4, besonders, wenn man den letzten Wert mit berücksichtigt. Eine Vergrösserung des Molekulargewichts in stärkern Lösungen haben wir aber auch früher bei Kolloiden vielfach gefunden, und an den Lösungen von Kristalloiden ist man ebenfalls daran gewöhnt. Etwas Absonderliches bietet also die Gelatine keineswegs.

Was den Absolutwert der Molekulargrösse betrifft, so fällt zunächst auf, wie dieser durch sehr verschiedene und zum Teil recht stark eingreifende Vorbehandlungs-, bzw. Reinigungsarten verhältnismässig wenig beeinflusst wird. Die Messung der nach Sadikoff — also vorzugsweise in einer Neutralsalz- oder Säurelösung gereinigten Gelatine gab dieselben Werte wie das Ausgangsmaterial, die Trockenplattengelatine. Nur wenig stärker verändernd wirkt das nach Faust angewandte Ammoniak. Dagegen vergrössert die sehr langdauernde Behandlung mit Wasser nach Dhéré und Gorgolewski ganz unzweifelhaft das Molekularaggregat der Gelatine, wie sowohl die Versuche in Tabelle 1, wie die an einem unabhängig davon dargestellten Präparate ermittelten Werte der Tabelle 4 dartun. Stark verkleinernd wirkt die Anwesenheit von Ätzkali (Tabelle 6), das nach Moerner angewandt wird. Diese drucksteigernde Wirkung von Alkali in einem damit vorbehandelten Präparat korrespondiert mit

[1]) Anderes Präparat als die übrigen.

dem Ergebnis von Lillie, wonach der osmotische Druck von Gelatine durch eine alkalische Umgebung unmittelbar stark erhöht wird.

Die Zähigkeiten nahmen während der Versuche ohne Ausnahme deutlich zu. Die Anfangskonzentrationen, auf die sich die Anfangszähigkeiten beziehen, sind nicht besonders angegeben; sie lagen sämtlich über den Endkonzentrationen. Hier, wie sonst macht sich also eine Konzentrationsabnahme geltend, die nur zum geringen Teile durch den osmotischen Eintritt von Aussenwasser bedingt ist, sondern der Hauptsache nach wohl auch hier auf Verluste durch die Adsorptionswirkung der Membranen zurückzuführen ist.

Von den technischen Gelatinesorten wurde nur je eine mittlere Konzentration gemessen, diese Messung aber jedesmal durch Einstellung von oben kontrolliert.

Tabelle 7.

Technische Gelatinesorten.

Gelatine-sorte	Endkonz. in %	p cm H_2O	Zähigkeit . 10^{-2} anfangs	z. Schluss	M von unten	M von oben	Mittel
I	0·174	2·18	1·13	1·20	19800	17200	18500
II	0·157	2·81	1·06	1·18	13800	10200	12000
III	0·145	4·16	1·03	1·06	8640	8560	8600
III	0·123	4·28	1·08	1·04	7120	7180	7150
IV	0·118	4·86	1·04	1·01	6000	5300	5650

Die Wertepaare ergänzen sich recht gut und zeigen mit völliger Sicherheit, wie stark die Molekulargrösse der Proben mit ihrer technischen Güte fällt. Es wäre von grösstem Interesse, in ähnlicher Weise eine gegenwärtig bedeutsame Aufgabe, die Charakterisierung der technischen Güte von Kautschuk, anzugreifen. Hand in Hand (symbat) mit den Molekulargrössen gehen die Zähigkeiten, was aber noch viel besser durch die nachfolgenden systematischen Zähigkeitsmessungen gezeigt werden soll. Er fällt auf, dass der für die eigentlichen Gelatinen typische Zähigkeitszuwachs während der Versuche bei den Mustern III und IV ausbleibt; es sinkt sogar unter Umständen die Zähigkeit entsprechend der Konzentrationsverkleinerung während der Osmose.

Zur Beurteilung der Zuverlässigkeit der Werte ist es nötig, zu fragen, ob und wie der Aschengehalt der Proben an dem Zustandekommen des osmotischen Drucks beteiligt ist. Bei den Dextrinen konnten wir einen solchen Einfluss überhaupt verneinen, weil deren Asche aus leicht dialysierenden Stoffen besteht. Bei den Gelatinen liesse sich von vornherein ein Einfluss aus dem entgegengesetzten Grunde ausschalten, wenn nämlich das in ihnen vorzugsweise enthaltene Calciumphosphat

in unlöslicher, nur durch das Kolloid in Wasser suspendiert erhaltener oder an das Kolloid gebundener Form vorliegt. Versuche mit einer durch Glühen erhaltenen Asche sind hier nicht entscheidend, weil dabei der mineralische Anteil der Präparate nicht sicher in seiner ursprünglichen Form erhalten bleibt. Jedenfalls zeigten osmotische Versuche mit dem wasserlöslichen Teil des Veraschungsrückstands von Trockenplattengelatine, dass der hierdurch verursachte Fehler im osmotischen Druck der Gelatine selbst 10 % nicht überschreitet.

Ein bündigerer Beweis liegt meines Erachtens in der Unabhängigkeit der Einstellung des osmotischen Drucks von dem Aschengehalt der Präparate selbst. Zunächst ist sicher, dass die Gesamtasche nicht als solche osmotisch wirkt, weil sonst fast alle Drucke sehr viel höher hätten ausfallen müssen. Aber es erscheint nach den erhaltenen Drucken sogar höchst unwahrscheinlich, dass selbst ein Teil der Asche osmotisch wirkt. Die Trockenplattengelatine enthält etwa sechsmal soviel Asche, als die nach Sadikoff gereinigte; trotzdem sind die osmotischen Drucke gleich. Die Gelatine nach Faust enthält zehnmal weniger Asche als die nach Dhéré und Gorgolewski; trotzdem sind die Drucke im zweiten Fall kleiner als im ersten. In den technischen Gelatinen ist um so mehr Asche enthalten, je weniger gut sie sind; trotzdem zeigen gerade die minderwertigen Sorten viel höhere Drucke. Es richtet sich also der osmotische Druck in keiner ersichtlichen Weise nach dem Aschengehalt der Präparate, und wir dürfen wohl schliessen, dass somit die mineralischen Bestandteile keine ernsthaften Fehler in der Begutachtung der Grösse der Gelatineaggregate auf Grund der osmotischen Druckmessungen bedingen.

Die Molekulargrösse der Gelatine ist von C. Paal[1]) nach der Siedemethode und neuerdings von H. R. Procter[2]) auf Grund von chemischen Reaktionen bestimmt worden. Procter mass die Aufnahmefähigkeit der Gelatine für Salzsäure und stellte auf Grund der Annahme, dass eine Salzbildung zwischen der Säure und zwei Aminogruppen der Gelatine erfolge, eine Gleichung auf, in die als Unbekannte die Molekulargrösse der Gelatine und die beiden Konstanten der Hydrolyse der neutralisierten Aminogruppen eingehen. Die Gleichung wurde durch zahlreiche Bestimmungen des Gehalts von Gelatine an Salzsäure in Abhängigkeit von der Konzentration der umgebenden Salzsäure ausgewertet und ergab $M = 900$, während Paal 878—960 fand. Diese sehr beachtenswerte Übereinstimmung könnte die Kritik, die man schliess-

[1]) Ber. d. d. chem. Ges. **25**, 1235 (1892).
[2]) Journ. Chem. Soc. **105**, 313 (1914).

lich an beiden Methoden üben möchte, zurückdrängen. Es beständen danach die Molekularaggregate guter Gelatine, die in der von uns befolgten Weise gelöst ist, aus rund zehn Einzelmolekülen.

Über die Goldzahlen der Gelatinesorten.

Zur Bestimmung der Goldzahlen wurde sogenannte „reine", d. h. ohne Verwendung von Impflösung bereitete, mithin ziemlich grob disperse, aber noch hochrot gefärbte Formol-Goldlösung benutzt. Über das weitere Verfahren ist bereits in Abhandlung V, S. 697 ff. das Nötige berichtet. Die Gelatine wurde lufttrocken abgewogen, aufgelöst wie bei den osmotischen Versuchen und durch Thymol vor Fäulnis geschützt.

Tabelle 8.

Goldzahlen.

	Kurz nach Herstellung	Nach 1 Tag	Nach 5 Tagen
Trockenplattengelatine	0·045—0·050[1])	0·06 —0·07	
Gelatine nach *Sadikoff*	0·09 —0·10	0·10 —0·11	
Gelatine nach *Dhéré* u. *G.*	0·06 —0·07	0·06 —0·07	
Gelatine nach *Faust*	0·07 —0·08	0·09 —0·10	
Gelatine nach *Moerner*	0·07 —0·08	0·09 —0·10	
Technische Gelatine I	0·030—0·035	0·045—0·050	0·06 —0·065
„ „ II	0·075—0·080	0·105—0·11	0·135—0·14
„ „ III	0·08 —0·10	0·12 —0·125	0·4 —0·45
„ „ IV	0·30 —0·40	0·25 —0·30	> 1

Wie bereits W. Menz[2]) beschrieb, altern die Gelatinesorten zunächst deutlich, später langsamer, d. h. die Schutzwirkung sinkt in einer frisch hergestellten Lösung zunächst sehr merklich, dann aber nur allmählich. Als Beispiel hierfür kann das Verhalten unserer technischen Gelatine I gelten. Die minderwertigen Gelatinen zeigen an sich schlechten Goldschutz, und dieser verringert sich in fünf Tagen noch sehr beträchtlich. Ein Vergleich mit den osmotischen Drucken ist in den Tabellen 10 bis 12 enthalten (vgl. unten).

Zähigkeitsmessungen.

Die Übersicht über die Abhängigkeit der Zähigkeiten von der Konzentration und dem Alter der Lösung gibt Tabelle 9.

---

[1]) Unmittelbar vor dem Versuche gelöst; die andern Gelatinen hatten ca. 2—3 Stunden gestanden ehe sie verwendet wurden.

[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **66**, 129 (1909).

Tabelle 9.

Zähigkeiten[1].

% Gehalt	1/2 Tag	1 Tag	3 Tage
1. Trockenplattengelatine.			
0.05	1.042	1.066	1.070
0.10	1.085	1.158	1.190
0.20	1.142	1.479	1.594
2. Gelatine nach Sadikoff.			
0.05	1.024	1.024	1.042
0.10	1.054	1.082	1.121
0.20	1.154	1.283	1.392
3 Gelatine nach Dhéré und Gorgolewski.			
0.05	1.054	1.063	1.082
0.10	1.083	1.129	1.169
0.20	1.215	1.364	1.516
4. Gelatine nach Faust.			
0.05	1.034	1.041	1.063
0.10	1.070	1.106	1.141
0.20	1.201	1.260	1.278
5. Gelatine nach Moerner.			
0.05	1.042	1.040	1.053
0.10	1.068	1.085	1.114
0.20	1.178	1.254	1.324
6. Technische Gelatine I.			
0.05	1.082	1.097	1.109
0.10	1.166	1.223	1.267
0.20	1.402	1.682	1.983
7. Technische Gelatine II.			
0.05	1.019	1.042	1.045
0.10	1.066	1.084	1.083
0.20	1.143	1.198	1.248
8. Technische Gelatine III.			
0.05	1.017	1.018	1.017
0.10	1.037	1.042	1.044
0.20	1.059	1.086	1.089
9. Technische Gelatine IV.			
0.05	1.010	1.012	1.012
0.10	1.017	1.016	1.017
0.20	1.039	1.039	1.045

[1]) Alle Zähigkeitswerte der Tabelle sind mit 10^{-2} zu multiplizieren.

Überall, wo es sich um gute Gelatinen handelt, wächst die Zähigkeit unter beiden Einflüssen zum Teil sehr stark. Die technischen Gelatinen III und IV zeigen dagegen nur geringe oder gar keine Alterungserscheinungen, und die Konzentrationsabhängigkeit ist nur klein.

Einen ausgeprägten Zusammenhang von osmotischem Druck, Goldzahl und Zähigkeit zeigen die vier technischen Gelatinen:

Tabelle 10.

Gelatinesorte	*M*	Goldzahl 1 Tagswert	Zähigkeiten . 10^{-2} 0·05 %	0·2 %
I	18500	0·045—0·050	1·097	1·682
II	12000	0·105—0·11	1·042	1·198
III	8000	0·12 —0·125	1·018	1·086
IV	5650	0·25 —0·30	1·012	1·039

Bei den Dextrinen war schon ein gewisser Zusammenhang zwischen Molekulargrösse und Goldzahl hervorgetreten: Je grösser das Molekül, um so besser der Schutz. Hier zeigte sich dies ganz unverkennbar mit aller wünschenswerten Deutlichkeit: Die Goldzahlen und die Molekulargrössen sind antibat. Je grösser das Molekulargewicht der Dextrine war, desto grösser war die Zähigkeit; auch dies betätigt sich hier aufs beste. Im Verein mit dem in Abhandlung V, S. 705 zitierten übrigen Belegmaterial können wir daher die Regel nunmehr als recht allgemein und speziell von uns als für einige Farbstoffe, Dextrine und Gelatinesorten erwiesen aussprechen, dass innerhalb dieser hochdispersen Kolloide die Zähigkeit mit zunehmender Teilchengrösse wächst, und die Goldzahl, wo sich eine solche bestimmen lässt, mit zunehmender Teilchengrösse sinkt.

Die Unterschiede des osmotischen Drucks bei den sonst hier noch geprüften Gelatinen sind nicht so regelmässig ausgeprägt. Ein Zusammenhang mit der Goldzahl tritt hier auch nicht so gut hervor:

Tabelle 11.

	M	Goldzahl (1 Tagswert)
Gelatine nach *Moerner*	5500	0·09—0·10
Trockenplattengelatine	10900	0·06—0·07
Gelatine nach *Sadikoff*	11000	0·10—0·11
Gelatine nach *Faust*	15500	0·09—0·10
Gelatine nach *Dhéré* u. *Gorgolewski*	18500—31000	0·06—0·07

Die Gelatine nach Moerner liegt mit ihrem kleinen Molekulargewicht ausserhalb der Reihe, und man sollte hier eine hohe Gold-

zahl erwarten. Das trifft nicht zu, und es gewinnt daher die bereits ausgesprochene Vermutung Raum, dass in diesem Falle, aber auch nur hier, der hohe osmotische Druck auf den Alkaligehalt, d. h. vielleicht auf die Bildung eines Alkaligelatinats zurückzuführen ist. Im übrigen bestätigt aber der Zusammenhang von Goldzahl, Zähigkeit und osmotischem Druck aufs neue die Unabhängigkeit des Drucks von der Anwesenheit indifferenter mineralischer Bestandteile: Denn diese können offenbar die Messung der Goldzahl und der Zähigkeit kaum beeinflussen; beeinflussten sie dagegen den osmotischen Druck, so wäre die erhaltene regelmässige Abhängigkeit nicht verständlich.

Dass der osmotische Druck der Gelatine nach Moerner eine Ausnahmestellung einnimmt, zeigt schliesslich der Zusammenhang von Goldzahlen und Zähigkeiten aller vier gereinigter Gelatinen einschliesslich der Trockenplattengelatine:

Tabelle 12.

	Goldzahl	Zähigkeit . 10^{-2} (3 Tagswerte)	
	1 Tagswert	0·05 %	0·1 %
Trockenplattengelatine	0·06–0·07	1·070	1·190
Gelatine nach *Dhéré* u. *G.*	0·06–0·07	1·082	1·169
Gelatine nach *Faust*	0·09–0·10	1·063	1·141
Gelatine nach *Moerner*	0·09–0·10	1·053	1·114
Gelatine nach *Sadikoff*	0·10–0·11	1·042	1·121

So klein die Unterschiede der Zahlenwerte hier sind, so zeigt sich doch unverkennbar die Zusammengehörigkeit von kleiner Goldzahl und grosser Zähigkeit.

Anhang.

Durch das freundliche Entgegenkommen Herrn Prof. Heubners in Göttingen war ich in der Lage, eine kleine Menge von ihm besonders sorgfältig gereinigten Eiweisses aus Pferdeserum osmotisch prüfen zu können. Das Eiweiss war durch zahlreiche fraktionierte Fällungen mit Ammoniumsulfat gereinigt und die Endfraktionen durch Dialyse von Salz befreit worden[1]). Die osmotischen Versuche wurden, um Fäulnis auszuschalten, mit den im Eisschranke ohne Zusatz eines Antiseptikums bereiteten Lösungen bei 1—2° durchgeführt. Die Versuchsanordnung war sonst die gleiche wie vordem; nur wurde ein

[1]) Vgl. W. Heubner u. Fr. Jacobs, Biochem. Zeitschr. **58**, 353 (1913). Die von mir untersuchten Eiweissproben waren im trockenen Zustande lange Zeit (zwei bis drei Jahre) aufbewahrt gewesen.

Osmometer benutzt, bei dem auch der Deckel aus Platin bestand, so dass also das Eiweiss nur mit Kollodium und Platin in Berührung kam. Folgende zwei Versuche verliefen einwandfrei:

Nr.	Endkonzentration in %	p cm H_2O	M	
1	0·22	0·90	57000	Einstellung von oben
2	0·553	2·6	50000	„ „ unten

Probe 1 erschien ultramikroskopisch nach dem Versuche stärker getrübt als vorher, Probe 2 war unverändert geblieben. Die Versuche wurden 60—100 Stunden lang fortgesetzt. Die Druckwerte geben die auf die Anfangszeit Null extrapolierten Steighöhen an. Die maximale Steighöhe bei Versuch 2 weicht mit dem Betrage 4·0 stark von dem extrapolierten ab und würde auf eine Molekulargrösse von ca. 32000 schliessen lassen. Es können danach die vorliegenden Werte nur als vorläufige und mit aller Zurückhaltung gegeben werden. Zu einer weitern Aufklärung bedürfte es mehrfacher Wiederholungen der Versuche, zu denen es zurzeit an Substanz mangelt. Bei der Ähnlichkeit des osmotischen Erscheinungsbildes und der chemischen Natur von Gelatine und Eiweiss dürften die hier mitgeteilten Versuche wohl für die weitere Bearbeitung der Frage nach des Grösse der Eiweissaggregate verwertbar werden.

Clausthal i. H., Chemisches Laboratorium der Bergakademie.

Die Einwirkung des Lichtes auf die Bildung und Zersetzung der Halogenwasserstoffe.

Von

Alfred Coehn und Karl Stuckardt[1].

(Aus den Nachrichten der K. Gesellschaft der Wissenschaften zu Göttingen. Mathematisch-physikalische Klasse. 1916.)

(Mit 4 Figuren und 1 Tafel im Text.)

(Eingegangen am 25. 7. 16.)

Es hat sich eine Reihe von photochemischen Vorgängen auffinden lassen, welche zu von der Zeit unabhängigen stationären Endzuständen, den sogenannten „photochemischen Gleichgewichten", führen. Sie entstehen — wie die wahren thermodynamischen Gleichgewichte — aus der Gegenwirkung zweier Reaktionsgeschwindigkeiten[2]. Es sind dabei drei Fälle denkbar:

a) Nur die eine Reaktionsrichtung ist lichtempfindlich; bei ausreichender Anhäufung ihrer Produkte erfolgt die Rückbildung der Ausgangsstoffe von selbst mit solcher Geschwindigkeit, dass aus dem Gegeneinander von Licht- und Dunkelwirkung ein bestimmtes Konzentrationsverhältnis der Reaktionsprodukte beider Wege als stationärer Zustand sich einstellt. Hierher gehört die Polymerisation des Anthracens[3]. Ist bei Vorgängen dieser Art die Dunkelgeschwindigkeit unmessbar klein, so geht die Lichtreaktion praktisch zu Ende, wie bei der Zersetzung des Ammoniaks im ultravioletten Licht[4].

b) Beide Reaktionsrichtungen sind lichtempfindlich. Denkbar, aber bisher nicht mit Sicherheit festgestellt, ist der Fall, dass in beiden Richtungen dieselbe Wellenlänge wirksam ist.

c) In beiden Richtungen wirkt das Licht, aber mit verschiedener Wellenlänge. Hierher gehört das von Warburg und Regener[5] unter-

[1]) Vgl. die Dissertation von Karl Stuckardt, Göttingen 1915.

[2]) Über die Beziehungen thermodynamischer und photochemischer Gleichgewichte vgl. A. Coehn, Jahrb. d. Radioakt. **7**, 636 (1911).

[3]) R. Luther u. F. Weigert, Zeitschr. f. physik. Chemie **51**, 297 (1905).

[4]) A. Coehn u. G. Prigent, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 275 (1914).

[5]) Ann. d. Phys. **20**, 1033 (1906).

suchte Ozon und die von Coehn und seinen Mitarbeitern untersuchten Fälle der Bildung und Zersetzung von O_3[1]), HCl[2]), $COCl_2$[3]), H_2O[4]), CO_2[5]).

Für solche Fälle der dritten Art wird im folgenden die Frage aufgeworfen, ob es möglich ist, die Lage des sich von beiden Seiten her im Licht einstellenden stationären Zustandes vorherzusagen, insbesondere, ob die naheliegende Antwort, dass hier die Grösse der Lichtabsorption bestimmend sein muss, ausreicht.

Um möglichst einfach übersehbare Verhältnisse zu haben, wurden drei einander nahestehende Vorgänge gewählt, bei welchen auf jeder Seite der Reaktion nur ein lichtabsorbierender Stoff vorhanden ist: die Bildung und Zersetzung der drei Halogenwasserstoffe. Der leitende Gedanke war, einerseits für jeden der drei Stoffe die in verschiedenen Spektralgebieten von beiden Seiten her sich einstellenden „Lichtgleichgewichte" festzustellen; andererseits die Grösse und den Verlauf der Absorption der verwendeten Strahlenarten für HCl, HBr, HJ und — da H_2 in den betrachteten Gebieten keine Absorption zeigt — für Cl_2, Br_2, J_2 zu untersuchen; endlich die Ergebnisse dieser beiden Versuchsreihen zueinander in Beziehung zu setzen.

I. Gleichgewichtsversuche.

Eine für unsere Versuche ideale Anordnung würde durch spektrale Zerlegung erhaltenes monochromatisches Licht für die Gleichgewichts- und die Absorptionsversuche verwenden. Die Erzeugung aber eines annähernd homogenen Lichtfeldes, wie es die Gleichgewichtsversuche verlangen, durch allseitige Bestrahlung des Reaktionsgefässes, ist auf solche Weise nicht ausführbar. So wurde für diese Versuche eine Quecksilberlampe benutzt in der früher beschriebenen Anordnung[6]). Diese Art Lampen erlaubt jetzt nach Anbringung verschiedener Verbesserungen[7]) die Ausführung von Versuchen mit mehrtägiger ununterbrochener Brenndauer bei konstanter Lichtstärke. Der Abschluss der Lampe gegen die Gaede-Quecksilber-Pumpe durch zwei hintereinander geschaltete Quecksilberhähne erwies sich als so gut, dass über ein Jahr

[1]) A. C. u. H. Becker, Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 88 (1909).
[2]) A. C. u. A. Wassiljewa, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3813 (1909).
[3]) A. C. u. H. Becker, Ber. d. d. chem. Ges. **43**, 130 (1910).
[4]) A. C. u. G. Grote, Nernst-Festschrift 1912, S. 136.
[5]) A. C. u. G. Sieper, Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 347 (1916).
[6]) A. C. u. H. Becker, Zeitschr. f. physik. Chemie **70**, 106 (1909).
[7]) A. C. u. G. Grote, loc. cit. A. C. u. G. Sieper, loc. cit.

die Lampe mit der ihrer höchst erreichbaren Evakuierung entsprechenden Spannung von 25 Volt gebrannt werden konnte, ohne dass Nachevakuierung erforderlich war.

Damit stand also als Lichtquelle das durch Quarz noch hindurchgelassene Linienspektrum des Quecksilbers zur Verfügung. Da geeignete Filter im Ultraviolett fehlen, ist es nicht möglich, daraus einzelne Linien dieses Gebietes abzusondern. Um aber den geplanten Vergleich der Absorptions- und Gleichgewichtsversuche durchführen zu können, genügt es, grössere Spektralgebiete abzugrenzen. Dies wurde erreicht durch Verwendung verschiedener Glassorten. Die Aufnahme der Spektren der Quarzquecksilberlampe mit Hilfe des Quarzspektrographen zeigte (bei einer Expositionsdauer von 35 Sekunden), dass durch geschmolzenen Quarz abgeschnitten war das Gebiet von kürzerer Wellenlänge als 220 $\mu\mu$, durch Uviolglas von kürzerer als 254 $\mu\mu$ und durch Jenaer Glas von kürzerer als 300 $\mu\mu$. Es wäre jedoch nicht einwandfrei gewesen, die Reaktionsgefässe aus den drei Glassorten anzufertigen, da bei photochemischen Gleichgewichten im Gegensatz zu den wahren thermodynamischen Gleichgewichten eine Verschiebung des Endzustandes durch katalytische Einwirkung des Materials der Gefässwand möglich erscheint. Daher wurde für die Reaktionsgefässe in allen Fällen das gleiche Material Quarz verwendet, und zwar in Form von Röhren von 0·8 cm lichter Weite und 13·5 cm Länge, also mit einem Volumen von etwa 5·5 cm. Der Ausschluss der kürzeren Wellenlängen geschah durch Einsetzen dieser Röhrchen in etwas weitere aus Jenaer Glas oder Uviolglas.

Die Füllung der Quarzröhren mit Halogenwasserstoff erfolgte in einer Apparatur, die einer von Bodenstein[1]) benutzten ähnlich ist und in welcher vier bis neun durch Kapillaren aneinander geschmolzene Quarzröhren gleichzeitig gefüllt werden konnten (Fig. 1).

An den Entwicklungskolben A schliesst sich ein mit Phosphorpentoxyd gefülltes U-Rohr B, daran vermittels Quarzglasschliffes das Quarzröhrensystem C und vermittels ebensolchen Schliffes ein T-Stück, das einerseits über c zur Wasserstrahlpumpe, andererseits zu einem Quecksilbermanometer D führt. Um die Luft zu entfernen, wurde die ganze Apparatur evakuiert, bei A elektrolytisch entwickelter Wasserstoff eingelassen und dies viermal wiederholt. In den evakuierten Apparat wurden dann durch den Hahn b etwa 100 ccm wässerige Halogenwasserstoffsäure gebracht, die den Kolben A zu $^2/_3$ füllten. Benutzt wurden die Kahlbaumschen Präparate Jodwasserstoffsäure spez. Gewicht 1·96, Bromwasserstoffsäure 66 %, Chlorwasserstoffsäure chem. rein. Nach der

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 23 (1897).

Füllung, deren Einzelheiten in der Dissertation beschrieben sind, wurde mit dem Sauerstoffgebläse zunächst die an *B* angrenzende Quarzkapillare und dann weiter jedes einzelne Rohr abgeschmolzen. Sodann wurde es mittels eines Drahtes in das zentrale Quarzrohr der Quecksilberlampe gehängt.

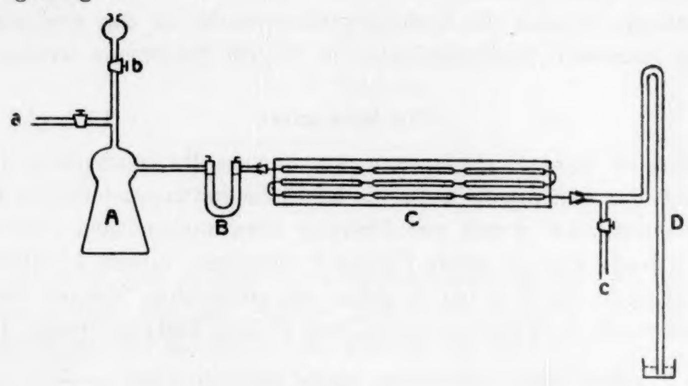


Fig. 1.

Die Wirkung der Belichtung wurde durch Titration festgestellt, nachdem zuerst die eine Kapillare unter 0·1-norm. Jodkaliumlösung nahe am Rohr und sodann die Spitze der anderen Kapillare abgebrochen war. Es wurde das Jod mit Natriumthiosulfat und der Halogenwasserstoff mit Barytlauge und Phenolphtaleïn bestimmt, in einzelnen Fällen auch noch volumetrisch der Wasserstoff.

Jodwasserstoff.

Bekannt ist, dass Jodwasserstoff im Licht zersetzt wird[1]). Die entgegengesetzte Reaktion ist nicht bemerkt worden, und Lemoine teilt ausdrücklich mit[2]), dass durch die Wirkung des Sonnenlichtes eine Vereinigung von Wasserstoff und Jod nicht erfolgt. Es handelte sich also zunächst darum, qualitativ eine solche Vereinigung in dem zur Verfügung stehenden Strahlengebiet festzustellen. Zu diesem Zweck wurde in den Reaktionsmantel einer doppelwandigen Quarzquecksilberlampe[3]) etwas Jod eingebracht und elektrolytisch entwickelter Wasserstoff darüber geleitet. Nach Verdrängung der Luft wurde die Lampe gezündet und die Sperrflüssigkeit aus blauer Lakmuslösung zeigte be-

[1]) Tyndall, Chem. News **18**, 266 (1865). M. Bodenstein, Zeitschr. f. physik. Chemie **22**, 23 (1897).

[2]) Lemoine, Compt. rend. **85**, 144 (1877).

[3]) Beschrieben bei Coehn u. Prigent, Zeitschr. f. Elektrochemie **20**, 275 (1914).

reits nach kurzer Belichtungszeit durch Farbenumschlag die Bildung der Jodwasserstoffsäure an. Die Reaktion ist in dieser Form als einfacher photochemischer Vorlesungsversuch geeignet; zur besseren Erkennung des Farbenumschlages lässt man den Joddampf vor der Sperrflüssigkeit durch Kühlung sich kondensieren. Nach dieser qualitativen Feststellung konnten die Gleichgewichtsversuche in den drei zur Verfügung stehenden Spektralgebieten in Angriff genommen werden.

In Quarzglas.

Für die Zersetzungsversuche wurden die Quarzröhren in Anordnung der Fig. 1 gefüllt. Da die käufliche Jodwasserstoffsäure immer etwas zersetzt ist, wurde zur Bindung etwa vorhandenen Joddampfes noch Asbestwolle mit rotem Phosphor vorgelegt. Tabelle 1 enthält die Ergebnisse. Spalte IVa und b geben die gefundenen Mengen Jod und Jodwasserstoff in Kubikzentimeter von 0° und 760 mm Druck. Die in Spalte V verzeichnete Zersetzung ergibt sich zu $x = \frac{2v_{J_2}}{2v_{J_2} + v_{HJ}}$.

Tabelle 1.

Versuche in Quarzglas.

a) Zersetzung.

I	II	III		IVa	IVb	V
				Gefundene Mengen		
Nr.	Dauer der Belichtung in Min.	Druck beim Abschmelzen	Temp.	Jod V_{J_2}	Jodwasserstoff V_{HJ}	Zersetzung x
1	2	739·5	14·0	1·178	2·767	0·4603
2	4	739·5	14·0	1·748	1·034	0·7717
3	10	739·5	14·0	2·245	0·3635	0·9251
4	15	739·5	14·0	2·012	0·4281	0·9038
5	15	739·5	14·0	2·100	0·3231	0·9286
6	15	749·0	13·2	2·232	0·3231	0·9325
7	30	739·5	14·0	2·553	0·420	0·9240
8	30	739·5	14·0	2·148	0·4038	0·9141
9	30	739·5	14·0	2·520	0·4119	0·9244
10	60	749·0	13·2	2·277	0·3392	0·9307

Zersetzung im Mittel aus (3 bis 10): 0·9229

In 10 Minuten ist also der Endzustand sicher erreicht.

Bei den Bildungsversuchen sollte in entsprechender Weise von einem äquivalenten Gemisch von Wasserstoff und Jod ausgegangen werden. Ein solches konnte auf einfache Weise dadurch erhalten werden, dass man eines der mit Jodwasserstoff gefüllten Röhrchen vor einer ge-

wöhnlichen Heraeusschen Quarzlampe eine Stunde lang bei Zimmertemperatur belichtete. Durch Abscheidung von Jod wird das System inhomogen und die Zersetzung geht praktisch zu Ende, was durch besondere Versuche festgestellt wurde. Die Ergebnisse der Bildungsversuche enthält Tabelle 1b. Der Wert für die Bildung in Spalte V ergibt sich aus $y = \frac{v_{HJ}}{2v_{J_2} + v_{HJ}}$.

b) Bildung.

I	II	III		IVa	IVb	V Bildung y
1	60	750·5	13·2	2·209	0·3866	0·0804
2	60	739·5	14·0	2·409	0·3734	0·0719
					y im Mittel:	0·0761

Es wird also in dem durch Quarz hindurchgelassenen Lichte von beiden Seiten her der gleiche Endzustand erreicht: die Zersetzung schreitet fort bis zu 92·3%, die Bildung bis zu 7·6%.

In Uviolglas.

Aus dem früher (S. 724) dargelegten Grunde und dem weiteren, dass auf die eben beschriebene Weise das äquivalente Gemisch von Wasserstoff und Jod sich sehr bequem erhalten liess, wurden auch für die Versuche mit Uviolglas Quarzröhrchen verwendet und nach der Füllung in einer Hülle aus Uviolglas wie vorher belichtet. Die Ergebnisse gibt Tabelle 2. Den Gang der Zersetzung stellt ausserdem Fig. 2 dar.

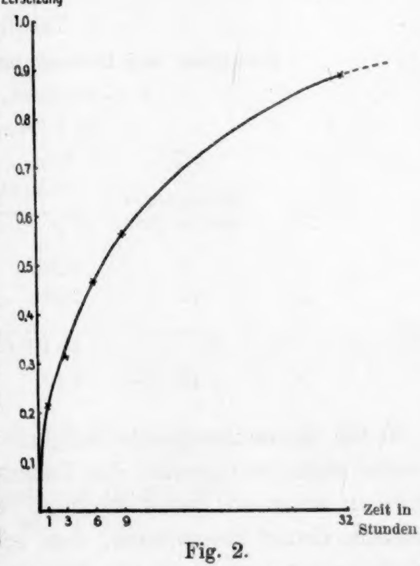


Fig. 2.

Man erkennt, dass die Zersetzungsgeschwindigkeit durch das Uviolglas stark herabgesetzt ist: Während in Quarz der Endzustand bereits in wenigen Minuten erreicht ist, steigt die Zersetzung hier auch nach 32 Stunden noch sehr deutlich an. Zugleich ersieht man aus den Bildungsversuchen, dass der Endzustand gegenüber dem in Quarz stark verschoben ist: es kann nicht zweifelhaft sein, dass er bei 100% Zersetzung liegt.

Tabelle 2.

Zersetzung und Bildung von Jodwasserstoff im Uviolrohr.

$b = 749{\cdot}0$ mm, $t = 13{\cdot}2^{\circ}$ bei Füllung.

a) Zersetzung.

I	II	IIIa	IIIb	IV
		Gefundene Mengen		
Nr.	Belichtungszeit in Std.	Jod V_{J_2}	Jodwasserstoff V_{JH}	Zersetzung x
1	1	0·578	4·318	0·2112
2	3	0·782	3·425	0·3134
3	6	1·348	3·094	0·4656
4	9	1·567	2·439	0·5623
5	32	1·915	0.5004	0·8844

b) Bildung.

1	10	2.652	—	keine
2	30	2·358	—	Bildung

In Glas.

Die Belichtung der wie vorher gefüllten Quarzröhrchen in einer Hülle aus Jenaer Glas führte zu folgendem Ergebnis:

Tabelle 3.

Zersetzung und Bildung von Jodwasserstoff in Glas.

$b = 750{\cdot}5$ mm, $t = 12{\cdot}2^{\circ}$.

a) Zersetzung.

I	II	IIIa	IIIb	IV
		Gefundene Menge		
Nr.	Belichtungszeit in Std.	V_{J_2}	V_{HJ}	Zersetzung x
1	7	0·239	4·938	0·0823
2	17	0·582	4·254	0·2148

b) Bildung.

1	15	3·497	—	keine Bildung

Die Zersetzungsgeschwindigkeit ist gegenüber der in Uviolglas weiter stark herabgesetzt, der Endzustand ist aber als der gleiche wie dort zu erkennen: keine Bildung, 100% Zersetzung. Es sei noch besonders darauf hingewiesen, dass schon mit der nach 7 Stunden sich einstellenden Zersetzung von 8% und erst recht mit der nach 17 Stunden festgestellten von 21·5% das thermische Gleichgewicht weit überschritten ist; es liegt für die in dem zentralen Belichtungsrohr der

Lampe herrschende mittlere Temperatur von 270° bei 6·2 % Zersetzung[1]). Ausserdem würde nach Bodenstein[2]) eine rein thermische Wirkung auf ein homogenes System von HJ, H_2, J_2 bei 270° in den angegebenen Zeiten noch nicht zu bemerken sein.

Bromwasserstoff.

Nach Berthelot[3]) bewirkt Einwirkung des Sonnenlichts auf in Glasröhren eingeschlossenes Bromwasserstoffgas auch nach 50 Tagen keine Änderung, ein Ergebnis, das für trockenes und von Sauerstoff freies Gas von Richardson[4]) bestätigt wurde. Smits und Aten[5]) teilen die qualitative Beobachtung mit, dass durch ultraviolettes Licht Bromwasserstoff zersetzt wird.

Eine Bemerkung über die Bildung des Bromwasserstoffs findet sich bei Kastle und Beathy[6]), die bei 100° eine geringe, bei 196° eine starke Vereinigung der Komponenten im Sonnenlicht gefunden haben.

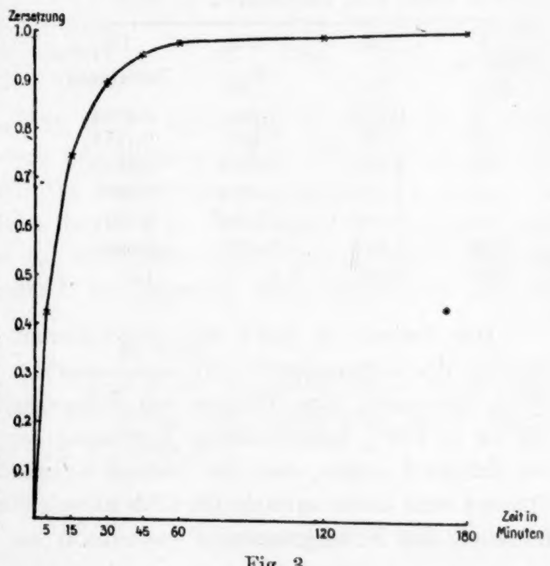


Fig. 3.

In Quarzglas.

Die Zersetzung des Bromwasserstoffs verläuft unter gleichen Versuchsbedingungen mit bedeutend geringerer Geschwindigkeit als die des Jodwasserstoffs. Die Versuche zur Erreichung des Gleichgewichts konnten daher zugleich benutzt werden, um die Abhängigkeit der Zersetzung von der Belichtungszeit zu verfolgen. Die drei Versuchsreihen der Tabelle 4

---

[1]) W. Nernst, Zeitschr. f. Elektrochemie **15,** 687 (1909).
[2]) Zeitschr. f. physik. Chemie **13,** 94 (1894).
[3]) Ann. chem. phys. **21,** 206 (1900).
[4]) Journ. chem. soc. **51,** 801 (1887).
[5]) Zeitschr. f. Elektrochemie **16,** 264 (1910).
[6]) Amer. chem. Journ. **20,** 159 (1898).

enthalten die Ergebnisse; Fig. 3 stellt den Gang der Reaktion graphisch dar.

Tabelle 4.

1. Reihe, $b = 752{\cdot}0$ mm, $t = 19{\cdot}0^{\circ}$

I Zeit in Min.	IIa V_{Br_2}	IIb V_{HBr}	III Zers.
5	1·270	3·069	0·4528
15	1·840	1·131	0·7649
30	2·488	0·5735	0·8967
45	2·393	0·2746	0·9457
60	2·441	0·1454	0·9711
120	2·367	0·0808	0·9853
180	2·488	0·0727	0·9856

2. Reihe, b und t nicht beobachtet (wie in 1 u. 3 Atm. Druck und Zimmertemperatur)

I Zeit in Min.	IIa V_{Br_2}	IIb V_{HBr}	III Zers.
5	0·9587	2·754	0·4105
15	2·566	1·074	0·7447
30	2·159	0·420	0·9113
45	2·554	0·250	0·9533
60	2·327	0·0727	0·9846
120	2·327	0·008	0·9983
180	2·027	0·0646	0·9843

3. Reihe, $b = 759{\cdot}0$ mm, $t = 12{\cdot}0^{\circ}$

I Zeit in Min.	IIa V_{Br_2}	IIb V_{HBr}	III Zersetzung
5	0·9752	2·908	0·4024
15	1·824	1·422	0·7194
30	2·490	0·6542	0·8839
45	2·226	0·3473	0·9276
50	2·490	0·1858	0·9641
120	2·327	0·0727	0·0943
180	2·300	0	1·0

Mittel aus den drei Reihen

I Zeit in Minuten	II Zersetzung im Mittel
5	0·4219
15	0·7430
30	0·8973
45	0·9422
60	0·9733
120	0·9894
180	0·9900

Der Verlauf ist unter den eingehaltenen Bedingungen zur Entfernung des Luftsauerstoffs gut reproduzierbar: die drei Versuchsreihen fallen zusammen. Eine Bildung von Bromwasserstoff erfolgt nicht, wie die bis zu 100% fortschreitende Zersetzung zeigt. Die Kontrollversuche der Tabelle 5 zeigen, dass der Zustand vollständiger Zersetzung in vier Stunden stets sicher erreicht ist. (Die Abweichung des Versuches 1 liegt innerhalb der Fehlergrenzen.)

Tabelle 5.

Belichtung von Bromwasserstoff vier Stunden lang.

$b = 751{\cdot}5$ mm, $t = 14{\cdot}0^{\circ}$ bei Füllung.

I Nr.	IIa V_{Br_2}	IIb V_{HBr}	III Zersetzung
1	2·446	0·404	0·9918
2	2·394	0	1·0
3	2·364	0	1·0
4	2·781	0	1·0

In Uviolglas.

Die Schwierigkeit der Herstellung eines äquivalenten Gemisches von Brom und Wasserstoff konnte hier auf demselben Wege umgangen werden, wie bei Jod und Wasserstoff: durch Belichtung in Quarzröhren wurde Bromwasserstoff quantitativ zerlegt. Die Zersetzungs- und Bildungsversuche in Quarzröhren, die von Uviolglas umhüllt waren, lieferten die in Tabelle 6 verzeichneten Ergebnisse.

Tabelle 6.

Zersetzung und Bildung von Bromwasserstoff in Uviolglas.

(Füllung bei Atm. Druck und Zimmertemperatur.)

Zersetzung				Bildung			
I Zeit in Std.	IIa V_{Br_2}	IIb V_{HBr}	III Zers.	I Zeit in Std.	IIa V_{Br_2}	IIb V_{HBr}	III Bildung
4	0·0366	4·685	0·0154	4	2·099	0·5654	0·1187
8	0·0878	4·483	0·0377	10	2·050	1·147	0·2186
20	0·125	4·006	0·0587				

Man erkennt, dass jetzt, nach Ausschaltung der Wellenlängen unterhalb 254 $\mu\mu$ eine Tendenz zur Bildung auftritt, die diejenige zur Zersetzung sogar übertrifft. Die Reaktionsgeschwindigkeit ist aber in den längeren Wellen so klein, dass von der Erreichung des Gleichgewichtes abgesehen wurde. Aus den erhaltenen Zahlen lässt sich schliessen, dass der stationäre Endzustand bei ungefähr 20% Zersetzung sich einstellen wird.

In Glas.

Die Ausschaltung der Wellenlängen unterhalb 300 $\mu\mu$ bei Ersetzung der Uviolglashülle durch eine solche aus Jenaer Glas ergab folgende Werte für die Bildung und Zersetzung.

Tabelle 7.

Zersetzung und Bildung von Bromwasserstoff in Glas.

(Füllung bei Atm. Druck und Zimmertemperatur.)

a) Zersetzung		b) Bildung			
I Zeit in Stunden	II Zersetzung	I Zeit in Stunden	IIa V_{Br_2}	IIb V_{HBr}	III Bildung
4	Keine	5	2·350	1·090	0·1983
8	Zersetzung	14	1·433	1·914	0·4004

Es tritt also überhaupt keine Zersetzung mehr ein; die gegenüber der Wirkung in Uviolglas gesteigerte Vereinigungsgeschwindigkeit führt

zu 100 % Bildung. Dieses Ergebnis steht im Einklang mit den oben angeführten bei Belichtung mit Sonnenlicht gefundenen von Richardson einerseits und Kastle und Beathy andererseits.

Wir gelangen also bei Bromwasserstoff durch stufenweise Ausschaltung der kürzesten Wellenlängen von dem Endzustande quantitativer Zersetzung in die Elemente über Endzustände, in welchen die Verbindung neben den Elementen besteht, zu einem Endzustande, der nur die Verbindung enthält.

Chlorwasserstoff.

Über die Vereinigung von Chlor und Wasserstoff im Licht liegt seit der Arbeit von Bunsen und Roscoe eine umfangreiche Literatur vor[1]. Die Reaktionsgeschwindigkeit im homogenen System ist von Bodenstein und Dux[2] untersucht worden.

Die Tatsache, dass unter der Einwirkung des Lichts auch die entgegengesetzte Reaktion stattfindet, wurde von Coehn und Wassiljewa[3] festgestellt. In dem durch Quarz hindurchgelassenen Teil des Ultraviolett liess sich eine Zersetzung bis zu 0·25 % nachweisen.

In Quarzglas.

Der genannte Wert war an langsam strömendem Chlorwasserstoffgas ermittelt worden; die Möglichkeit, dass er nur eine untere Grenze darstellte, sollte jetzt geprüft werden, indem in der gleichen Anordnung wie bei den anderen Halogenwasserstoffen ruhendes Gas belichtet wurde. Die Zersetzungsversuche lieferten folgendes Ergebnis:

Tabelle 8.

Chlorwasserstoffzersetzung in Quarzglas.

Nr.	Zeit in Min.	V_{Cl_2}	V_{HCl}	Zersetzung x
1	10	0·0117	4·749	0·004903
2	15	0·010	4·693	0·004244
3	60	0·011	5·479	0·00432
4	60	0·0117	5·040	0·00461
5	120	0·0117	4·677	0·004966
6	360	0·0117	4·701	0·00494
			Mittel x =	0·004664

[1] Vgl. A. Coehn, Photochemische Vorgänge in Gasen, Jahrb. d. Radioaktiviät und Elektronik **7**, 577 (1911).

[2] M. Bodenstein u. Dux, Zeitschr. f. physik. Chemie **85**, 297 (1913).

[3] A. Coehn u. A. Wassiljewa, Ber. d. d. chem. Ges. **42**, 3183 (1909).

Man erkennt, dass der — vermutlich schon nach wenigen Sekunden sich einstellende — Endzustand von 10 bis 360 Minuten sich nicht mehr ändert. Von der Erreichung des „photochemischen Gleichgewichts“ von der Gegenseite konnte in diesem Falle abgesehen werden.

In Uviolglas und Glas.

Dass in Uviolglas und Glas keine Zersetzung des Chlorwasserstoffs erfolgt, ist bereits von Coehn und Wassiljewa festgestellt worden. Der Endzustand liegt also hier bei 100% Bildung.

Eine Zusammenfassung der Ergebnisse des ersten Teils der Arbeit bietet die folgende Tabelle, in der für die benutzten Spektralgebiete die Gleichgewichte (Dauer ∞) und die Zeiten, in denen sie erreicht werden, angegeben sind. Die experimentell festgestellten Gleichgewichtswerte sind vor den extrapolierten im Druck hervorgehoben.

Tabelle 9.

	In Quarzglas $\lambda > 220\ \mu\mu$				In Uviolglas $\lambda > 254\ \mu\mu$				In Jenaer Glas $\lambda > 300\ \mu\mu$			
	Dauer	Bildung	Dauer	Zers.	Dauer	Bildung	Dauer	Zers.	Dauer	Bildung	Dauer	Zers.
HJ	∞ (> 10 Min.)	**7·6%**	∞ (> 10 Min.)	**92·3%**	10 St.	0%	3 St.	31·34%	15 St.	0%	7 St.	8·8%
					30 „	0 „	6 „	46·56 „			17 „	21·48%
							9 „	56·23 „				
							32 „	88·44 „				
					∞	**0 „**	∞	100 „	∞	**0 „**	∞	100%
HBr	∞ (> 4 Std.)	**0%**	∞ (> 4 Std.)	**100 „**	4 St.	11·87%	4 St.	1·54 „	5 St.	19·83%	4 St.	0 „
					10 „	21·86 „	8 „	3·77 „	14 „	40·04 „	8 „	0 „
							20 „	5·87 „				
					∞	ca. 80 „	∞	ca. 20 „	∞	100 „	∞	0 „
HCl	∞ (> ?)	99·58%	∞ (> 5 Min.)	**0·42 „**	∞	100%	∞	0%	∞	100 „	∞	**0 „**

II. Absorptionsmessungen.

In den gleichen Strahlengebieten, deren chemische Einwirkung im ersten Teil untersucht worden ist, sollten die Absorptionen der lichtempfindlichen Stoffe festgestellt werden.

Für die Lichtabsorption der Halogenwasserstoffe liegen in der Literatur keine näheren Angaben vor. Alle drei Gase sind farblos; Absorption ist also nur im Ultraviolett zu erwarten.

Über die Absorption der Halogene selbst sind ausführliche Angaben vorhanden. Sie sind wiedergegeben in einer Arbeit von Liveing und Dewar[1]). Da hier aber Angaben über die absorbierenden Schichtdicken fehlen und wir solcher für die späteren Betrachtungen be-

[1]) Chem. News **47**, 121 (1883).

durften, so wurden auch die Absorptionen der Halogene erneut festgestellt.

Die Versuchsbedingungen für die Absorptionsmessungen wurden möglichst denen für die Gleichgewichtsversuche angepasst. Als Lichtquelle wurde demgemäss auch hier eine Quarzlampe benutzt, deren Strahlengebiet durch Schirme aus Uviolglas und Jenaer Glas begrenzt werden konnte. Der benutzte Quarzspektograph[1]) von Schmidt und Haensch umfasste, wenn die Wellenlänge von 220 $\mu\mu$ als kürzeste eingestellt war, das Bereich bis 366 $\mu\mu$. Die Linien des Quecksilberspektrums wurden durch Überphotographieren des Cadmium-Funkenspektrums identifiziert.

Als Absorptionsgefässe wurden 10 und 100 cm lange Glasröhren benutzt, auf deren abgeschliffene Enden Quarzplatten mit Paraffin aufgekittet waren. Ein seitlicher Ansatz führte zur Füllungsapparatur, welche mit geringen Abänderungen der für die Gleichgewichtsversuche verwendeten (Fig. 1) entsprach. Für die Einzelheiten der Füllung sei auf die Dissertation verwiesen. Chlor und Brom wurden bei Zimmertemperatur eingefüllt, die Variation der absorbierenden Mengen geschah durch Änderung des Druckes; die Mengen wurden auf gleichen Druck und verschiedene Schichtdicken umgerechnet. Voraussetzung dafür ist, dass hier das Beersche Gesetz gilt $J = J_0 e^{-kpd}$, d. h. dass die Absorption bei Konstanz des Produktes $p.d$, Druck $\times$ Schichtdicke, unabhängig von einer Änderung seiner Faktoren ist. Messungen von Ångström[2]) an Kohlensäure, Liveing und Dewar[3]) und Warburg[4]) an komprimiertem Sauerstoff zeigten Abweichungen vom Beerschen Gesetz, bei anderen Gasen, von Eva von Bahr[5]) untersucht, zeigte sich Übereinstimmung. Durch besonderen Versuch konnte gezeigt werden, dass die Absorption von Chlor von 100 ccm Schichtdicke bei 1/10 Atm. die gleiche ist wie von 10 cm und 1 Atmosphäre. In den kleinen Grenzen, in denen der Druck bei den vorliegenden Messungen variiert wurde, erscheint deshalb die Umrechnung von Absorptionen von gleicher Schichtdicke und verschiedenem Druck in solche von gleichem Druck und verschiedener Schichtdicke berechtigt.

---

[1]) Für die freundliche Überlassung des Quarzspektographen sei auch an dieser Stelle dem früheren Direktor des Landwirtschaftlichen Instituts der Universität, Herrn Geheimrat Tollens, und dem jetzigen Direktor, Herrn Prof. Ehrenberg, bestens gedankt.

[2]) Ann. d. Physik **6**, 163 (1901).

[3]) Proc. Roy. Soc. **46**, 222 (1889).

[4]) Sitzungsber. d. Kgl. Preuss. Akad. d. Wiss. 1915, 230.

[5]) Ann. d. Physik **33**, 585 (1910).

Zur Absorptionsbestimmung von Jod konnten die beschriebenen Röhren mit Paraffinkittung nicht verwendet werden, da die Bestimmung oberhalb des Siedepunktes des Jods (180°) erfolgen muss. An ihre Stelle trat ein 10 cm langes Quarzrohr von 1·5 cm lichter Weite mit angeschmolzenen parallelen Platten aus geschmolzenem Quarzglas (da Bergkristallplatten sich nicht erhitzen lassen) an den Enden. Durch einen Ansatz wurde eine durch Wägen bestimmte Menge Jod in dieses Quarzrohr einsublimiert und nach Evakuieren mit der Wasserstrahlpumpe an dem Ansatz abgeschmolzen. Zur Absorptionsmessung wurde das Rohr in einen elektrischen Ofen mit zwei seitlichen Öffnungen gebracht, die als Eintritts- und Austrittsöffnung für die das Absorptionsrohr durchlaufenden Strahlen dienten. Die Temperatur an dem Reaktionsrohr war bei der Absorptionsmessung etwa 240°, dieselbe Temperatur, die in der verwendeten Quarzquecksilberlampe bei den Gleichgewichtsversuchen herrscht.

Während also die Absorption von Chlor und Brom bei Zimmertemperatur bestimmt wurde, geschah dies für Jod bei 240°. Eine Änderung der Absorption mit der Temperatur ist nur zu erwarten, wenn molekulare Umwandlungen eintreten. Die bei Jod allein in Betracht kommende, die Dissociation in die Atome, wird erst bei 500° merklich. In einigen Fällen wurden die Absorptionen bei verschiedenen Temperaturen untersucht. Bei $^1/_{25}$ Atm. Druck erwies sich die Absorption einer 10 cm langen Schicht von Jodwasserstoff bei Zimmertemperatur identisch mit der bei 240°. Dasselbe gilt für Chlor. Unter höherem Druck (1 Atm.) aber zeigte sich bei Chlor in einer 10 cm langen Schicht ein Einfluss der Erwärmung auf 240° auf die Absorption. Es verschwand dann bei mehrfach wiederholtem Versuch die letzte, ohnehin nur noch schwach sichtbare Linie von 280 $\mu\mu$, und die Absorptionsbande verbreiterte sich bis zur nächsten Linie 276 $\mu\mu$. Es erfährt hier also mit wachsender Anzahl absorbierender Moleküle die Absorption bei höherer Temperatur eine, wenn auch geringe, Änderung. Von Anbringen einer Korrektion bei den Absorptionen von Jod in grösseren Schichtdicken wurde abgesehen.

Die Ergebnisse der Absorptionsmessungen enthält die Spektraltafel (vgl. S. 737). Die folgende Tabelle verzeichnet neben jeder untersuchten Schichtdicke d die letzte noch sichtbar gebliebene Quecksilberlinie. Da die Angaben dazu dienen sollen, die Verhältnisse bei den Gleichgewichtsversuchen zu erklären, werden die Absorptionen von Chlor, Brom, Jod verglichen mit denen für doppelt so grosses Volumen der Halogenwasserstoffe.

Tabelle 10.

Jodwasserstoff $p = 1$ Atm.		Bromwasserstoff $p = 1$ Atm.		Chlorwasserstoff $p = 1$ Atm.	
d in cm	λ in $\mu\mu$	d	λ	d	λ
0·4	254	0·4	226	0·4	220
0·8	265	0·8	230	0·8	222
2	276	2	235	2	222
10	297	10	245	10	222
50	334	50	254	50	
100	334	100	264	100	

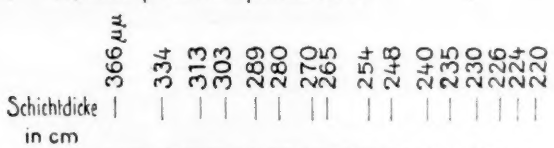
Jod $p = 1/2$ Atm.		Brom $p = 1/2$ Atm.			Chlor $p = 1/2$ Atm.		
d	λ	d	λ_1	λ_2	d	λ_1	λ_2
0·4	224	0·4	220		0·4	344	344
0·8	226	0·8	222	366	0·8	334	350
2	230	10	230	339	2	313	366
5	248	20	238	334	10	289	
7·5	280	30	246	334	20	280	
10	289	50	280	334	50	270	
20	313				100	265	
30	334						
60	366						

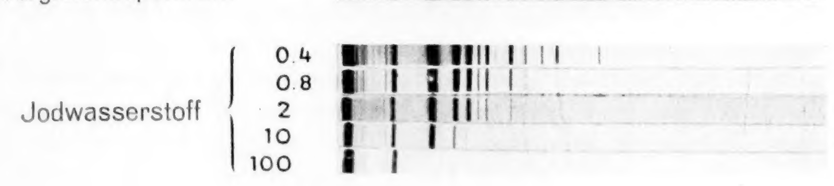
Die Ergebnisse sind graphisch dargestellt in Fig. 4, die Schichtdicken als Ordinaten, die die Absorptionsgrenze bezeichnenden letzten nicht ausgelöschten Quecksilberlinien als Abszissen.

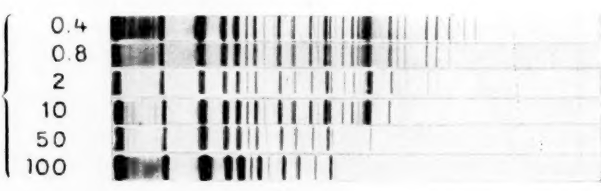
Im einzelnen sei über die gefundenen Absorptionen bemerkt: Bei Jodwasserstoff ist in 50 cm-Schicht die Absorption bereits dieselbe wie in 100 cm. Jodwasserstoff absorbiert also nur die Wellenlängen unterhalb 334 $\mu\mu$. Die Absorption von Bromwasserstoff scheint in 100 cm-Schicht dem Absorptionsbanden-Ende ebenfalls sehr nahe gekommen zu sein, und die Absorption von Chlorwasserstoff liegt bei der kleinsten bis zur grössten untersuchten Schichtdicke konstant bei den letzten von Quarz durchgelassenen Wellenlängen 222—220 $\mu\mu$.

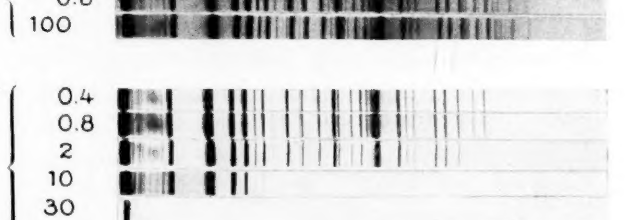
Die Absorptionsbande von Jod ist bedeutend breiter als die von Jodwasserstoff, und auch die von Brom wird breiter als die von Bromwasserstoff. Dass die Absorptionskurve des Jods eine Ausbiegung zeigt, liegt daran, dass die Linie 254 $\mu\mu$, die intensivste des Quecksilberspektrums, noch nicht ausgelöscht ist, während die benachbarten schwächeren dies schon sind, so dass zwischen 5 cm und 7·5 cm, wo dann auch 254 $\mu\mu$ ausgelöscht ist, ein Ansteigen eintritt, während die Kurve nachher normal verläuft. Eine selektive Absorption ist jedoch hier nicht anzunehmen, vielmehr ist dieses Verhalten sicher nur eine Folge der Wahl der Licht-

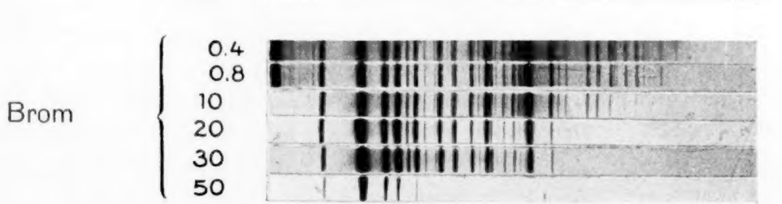
Absorptionsspektren.

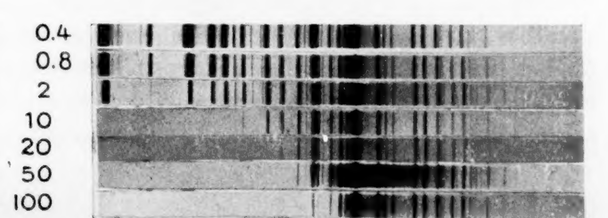












quelle, da bei Spektren mit gleichmässig verteilter Intensität ein solches Verhalten nicht gut denkbar wäre.

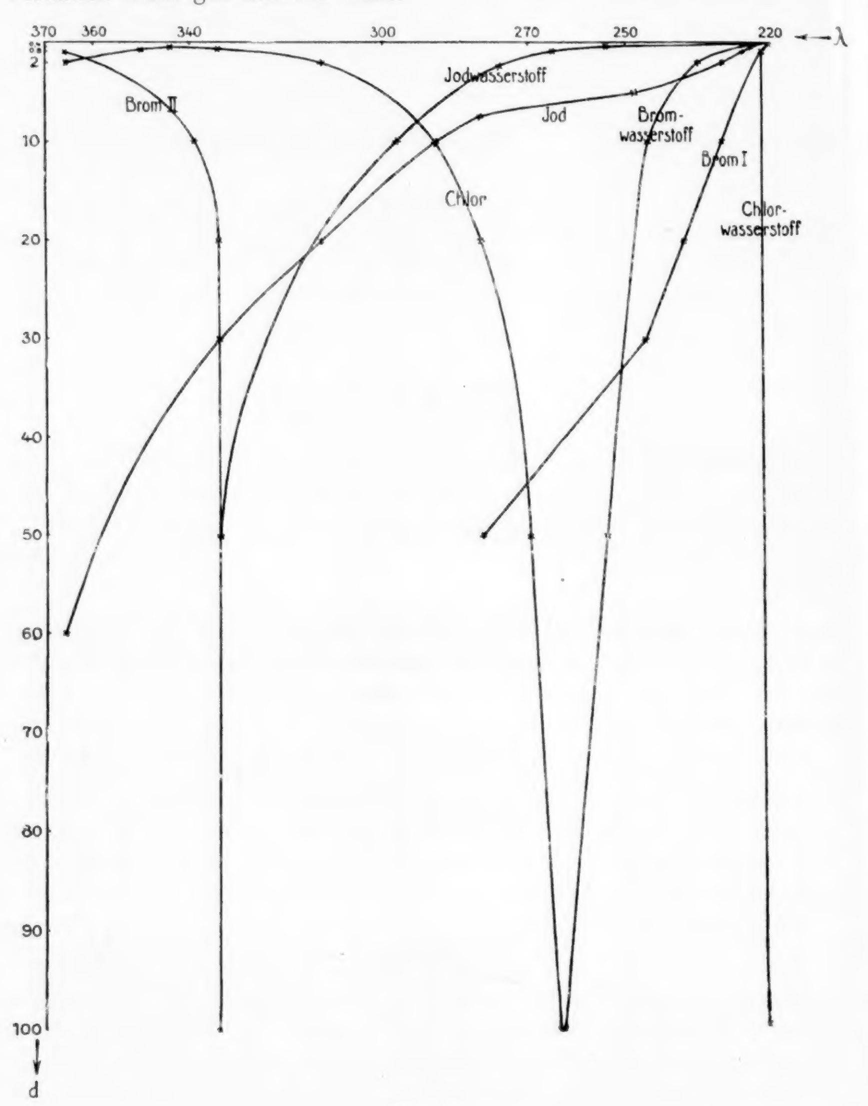


Fig. 4.

Die Absorptionskurve von Brom bricht so früh ab, weil es nicht möglich war, das 100 cm lange Rohr mit höherem als 190 mm Druck zu füllen, wozu höhere Temperatur als die erreichte von 23° nötig gewesen wäre, was die Paraffinkittung nicht zuliess.

Die Kurve von Chlor endlich besitzt bei 344 $\mu\mu$ ein Absorptionsmaximum, das schon Liveing und Dewar in grösseren Grenzen vorausgesagt hatten.

Aus den mit Quarzgefässen erhaltenen Absorptionskurven der untersuchten Stoffe lässt sich auch die Abhängigkeit der Absorption in Uviolglas und Glas von der Schichtdicke entnehmen. Man hat zu beachten, dass die Stoffe, die ultraviolette Endabsorption besitzen, dann nicht mehr von 220 $\mu\mu$, der Durchlässigkeitsgrenze des Quarzes, sondern von 254 $\mu\mu$ und 300 $\mu\mu$, den Durchlässigkeitsgrenzen des Uviolglases und Glases an absorbieren. Die absorbierenden Schichten sind dann von der Projektion des Kurvenpunktes auf die Ordinatenachse zu rechnen, dessen Abszisse 254 $\mu\mu$ bzw. 300 $\mu\mu$ entspricht. Man findet auf diese Weise für die Halogenwasserstoffe, dass Jodwasserstoff schwächer in Uviolglas absorbiert als in Quarz, und in Glas noch schwächer als in Uviolglas, Bromwasserstoff nur noch schwach in Uviolglas, überhaupt nicht mehr in Glas, und Chlorwasserstoff nur in Quarz, nicht mehr in Uviolglas und Glas. Von den Halogenen absorbiert Jod schwächer in Uviolglas und Glas als in Quarz, Brom in Uviolglas und Glas in der äussersten Ultraviolettabsorptionsbande schwächer als in Quarz, und Chlor absorbiert in Uviolglas ebenso wie in Quarz, während in Glas sich die Absorption bei grösseren Schichten ändern wird, da dann die Durchlässigkeitsgrenze des Glases die Absorptionskurve schneidet.

Es sei noch darauf hingewiesen, dass die Absorptionsgrenze von Bromwasserstoff (264 $\mu\mu$) einen mittleren Wert einnimmt zwischen der von Jodwasserstoff (334 $\mu\mu$) und von Chlorwasserstoff (222 $\mu\mu$). Man kann allgemein für die gefundenen Absorptionen sagen, dass nicht allein für die Halogene von Chlor zu Jod, sondern auch für die Halogenwasserstoffe von Chlorwasserstoff zu Jodwasserstoff eine Bathochromie, eine Verschiebung des Absorptionsstreifens nach längeren Wellen hin eintritt.

Bemerkenswert ist ferner das Zusammenfallen der Absorptionsgrenzen von Chlor und Bromwasserstoff bei 265 $\mu\mu$ einerseits, sowie das der im Molekulargewicht nächst höheren entsprechenden Brom und Jodwasserstoff bei 334 $\mu\mu$ andererseits.

Die Betrachtung der Absorptionskurven lässt zwei verschiedene Typen erkennen: solche, die steil abfallen, die also in nicht allzu grosser Schicht die Grenzen der Absorptionsbande erreichen und bei weiterer Steigerung der Schichtdicke unverändert bleiben, und solche, die flach abfallen und deren Absorptionsgrenzen bei grösseren Schichtdicken noch nicht erkennbar sind. Zu der ersten Gruppe gehören die Absorptions-

kurven der drei Halogenwasserstoffe, der Kurvenast der Absorptionskurve des Chlors mit der Absorptionsgrenze 265 $\mu\mu$ im Ultraviolett, sowie der Ast der zweiten Absorptionskurve des Broms mit der Absorptionsgrenze 334 $\mu\mu$ im Ultraviolett. Zu der zweiten Gruppe müssen dagegen gerechnet werden die Absorptionskurve des Broms im äussersten Ultraviolett, sowie die des Jods im Ultraviolett. Die Wichtigkeit dieser Unterscheidung wird im folgenden klar.

III. Absorptionsverlauf und Lage der Gleichgewichte.

Der Satz von Grotthus, dass nur absorbierte Strahlung photochemisch wirksam sein kann, gibt eine für den photochemischen Umsatz notwendige, aber nicht hinreichende Bedingung: es gibt farbige und dabei lichtechte Stoffe. Aber selbst im Bereich photochemisch empfindlicher Substanzen kann neben chemisch wirksamer Absorption rein thermische vorhanden sein. Es ist nun a priori anzunehmen, dass zu photochemischer Wirksamkeit eine schärfere Resonanz des empfindlichen Stoffes mit dem einstrahlenden Licht erforderlich sein wird, als wenn die absorbierte Strahlung lediglich in Wärme umgesetzt wird. R. Luther[1]) hat auf die Erfahrungstatsache hingewiesen, dass Stoffe mit steiler Absorptionsbande in vergleichbaren Fällen lichtempfindlicher sind, als Stoffe mit langsam abfallender und breiter Absorptionskurve. Er führt aus[2]), dass ein steiler Abfall der Absorptionskurve das Vorhandensein reiner Resonanzenergie andeutet, welche Synchronismus zwischen den Eigenschwingungen der Elektronen im Molekül und dem periodischen Wechselfeld des Lichtes erfordert und welche dementsprechend zur Lockerung des Verbandes, d. h. zu chemischen Veränderungen führt. Neben dieser Resonanzenergie kann „Dämpfung" vorhanden sein, welcher eine Umwandlung der absorbierten Energie in Wärme entspricht. Die Dämpfung zeigt sich in einem flachen Abfall der Absorptionskurve. Es wäre hiernach also photochemische Empfindlichkeit mit starkem Abfall der Absorptionskurve (d. h. geringer Abhängigkeit der Absorption von der Schichtdicke) verbunden, und ein flacher Abfall der Absorptionskurve würde auf das Vorhandensein thermischer Absorption weisen. Unsere experimentellen Ergebnisse stehen im Einklang mit diesen Überlegungen.

1. Jodwasserstoff und Jod.

Die Absorption von Jodwasserstoff in Quarzglas in einer Schicht von 0·4 cm, die der bei den Gleichgewichtsversuchen vom Licht durch-

[1]) R. Luther, Photochemie in „Die Kultur der Gegenwart". S. 327.
[2]) Zeitschr. f. Elektrochemie **14**, 452 (1908).

strahlten Schicht entspricht, erstreckt sich von 220 bis 254 $\mu\mu$, die des Jods von 220 bis 224 $\mu\mu$. Setzt man die Breite der hier absorbierten Spektralgebiete proportional den absorbierten Lichtintensitäten, so wird man aus dem Verhältnis dieser Zahlen 34:4 auf eine weitgehende Zersetzung schliessen können. Die mitgeteilten Versuche ergaben in der Tat einen Gleichgewichtszustand bei 92·29 % Zersetzung.

Die Absorptionen von Jodwasserstoff und Jod nehmen pro Schichtdickeneinheit verschieden zu, und zwar so, dass die Absorption von Jod relativ schneller wächst, als die von Jodwasserstoff. Würde nun die photochemische Empfindlichkeit lediglich von der Absorption der reagierenden Stoffe abhängen, so wäre zu erwarten, dass die Zersetzung des Jodwasserstoffs in Uviolglas ($\lambda > 254\,\mu\mu$) viel geringer als in Quarz wäre und dass in Glas ($\lambda > 300\,\mu\mu$) sogar die Bildung des Jodwasserstoffs die Zersetzung überwiegen würde. Die ausgeführten Versuche in Uviolglas und Glas zeigten jedoch, dass beide Male der Gleichgewichtszustand bei vollständiger Zersetzung liegt. Daraus ergibt sich, dass das von Jod absorbierte Licht von der Wellenlänge 254 $\mu\mu$ aufwärts nur in Wärme-, nicht in chemische Energie umgewandelt wird. Das aber ist genau das Verhalten, auf welches — nach den Ausführungen des vorigen Abschnittes — aus der Gestalt der Absorptionskurve des Jods, die langsam über ein grosses Wellengebiet abfällt, zu schliessen ist.

Aber nicht allein oberhalb 254 $\mu\mu$ wird Jod absorbierte Lichtenergie in Wärmeenergie überführen, sondern auch in kleineren Wellenlängen, denn es ist nicht anzunehmen, dass eine Änderung des chemischen Ausnutzungskoeffizienten — des Bruchteils absorbierter Lichtenergie, der in chemische Energie übergeführt ist — zwischen 220 $\mu\mu$, wo der Koeffizient > 0 ist, und 254 $\mu\mu$, wo er $= 0$ ist, sprunghaft erfolgt. Es ist vielmehr anzunehmen, dass der Ausnutzungskoeffizient mit zunehmender Wellenlänge vom Maximum der Absorption an kleiner wird und bei der Wellenlänge 254 $\mu\mu$ bereits zu Null geworden ist.

Diese Annahme kann durch Versuche mit äquivalenten Wasserstoff- und Jodmengen unter verschiedenem Druck geprüft werden. Bei vergrössertem Druck und gleicher Schichtdicke oder — für Ablesung aus den Absorptionskurven umgerechnet — bei vergrösserter Schichtdicke und gleichbleibendem Druck wird die von Jod und Jodwasserstoff absorbierte Lichtmenge sich vergrössert haben, und zwar so, dass die Absorption von Jod dann relativ grösser wird gegenüber Jodwasserstoff. Dann hat sich das Absorptionsspektrum des Jods um Wellenlängen vergrössert, deren Ausnutzungskoeffizient kleiner geworden ist, und Jodwasserstoff um solche, deren Ausnutzungskoeffizient, den obigen Aus-

führungen gemäss, gleichgeblieben ist. Man hätte also mit zunehmender Schichtdicke nicht, wie die Betrachtung der Absorptionsgrössen allein ergibt, eine Verschiebung des Gleichgewichts nach der Seite der Bildung zu erwarten, sondern unter Berücksichtigung des Absorptionsverlaufs das Entgegengesetzte.

Zur Prüfung dieses Schlusses wurden Versuche über Bildung von Jodwasserstoff bei verschiedenen Drucken ausgeführt. Die Quarzröhren wurden dazu einzeln gefüllt. Das Jod wurde aus einer kleinen — mittels Quarz-Glasschliffes angesetzten — Retorte einsublimiert und seine Menge durch Wägung festgestellt und durch Hinaustreiben und Neueinsublimieren auf den gewünschten Betrag gebracht. Zum Einfüllen des Wasserstoffs wurde der Schliff abgeschnitten und das Rohr mit einem kapillaren Ende an den Wasserstoffentwicklungsapparat mittels Ventilschlauches angesetzt, mit dem anderen an ein T-Stück, dessen einer Schenkel zum Quecksilbermanometer sich fortsetzte und dessen anderer Schenkel zur Wasserstrahlpumpe führte. Die Luft wurde durch mehrfaches Evakuieren und Einlassen von Wasserstoff verdrängt, und schliesslich wurde Wasserstoff bis zu dem gewünschten Unterdruck eingeführt.

Die Belichtung des Rohres in der Quarzlampe wurde auf eine Stunde ausgedehnt, also bedeutend länger, als sich bei den Zersetzungsversuchen zur Einstellung des Gleichgewichts als nötig erwiesen hatte (zehn Minuten).

Die Ergebnisse sind in der Tabelle 11 zusammengestellt, wo v_{H_2}, v_{J_2} und v_{HJ} in der früher beschriebenen Weise ermittelt sind.

Tabelle 11.

Bildung von Jodwasserstoff aus äquivalenten Wasserstoff- und Jodmengen unter verschiedenem Druck.

Nr.	Gesamtdruck p in Atm.	V_{H_2}	V_{J_2}	V_{HJ}	Bildung x	$k = \frac{V_{HJ} V_{J_2}}{V^2_{HJ}}$
1	0·4	0·937	1·005	0·2019	0·0943	23·10
2	0·66	1·731	1·634	0·2908	0·0798	33·45
3	1	2·805	2·907	0·3877	0·0634	54·26
4	1·33	3·580	3·697	0·4685	0·0604	60·30

Die Bildung x berechnet sich aus:

$$x = \frac{V_{HJ}}{V_{H_2} + V_{J_2} + V_{HJ}}.$$

Die Reihenfolge der Werte zeigt, dass mit wachsendem Druck die Bildung prozentual abnimmt, und es ist damit erwiesen, dass der Bruchteil absorbierter Lichtenergie, der in chemische Energie umgewandelt

wird, mit zunehmender Wellenlänge immer kleiner wird und bei 254 $\mu\mu$, wo die Durchlässigkeit des Uviolglases beginnt, ganz verschwindet.

2. Bromwasserstoff und Brom.

Auch hier kann mit Hilfe derselben Überlegung die chemische Veränderung aus der Gestalt der Absorptionskurven erklärt werden. Bromwasserstoff zeigt nur eine Absorptionskurve im Ultraviolett, die steil abfällt und über ein schmales Gebiet sich erstreckt, Brom dagegen besitzt im untersuchten Gebiet zwei Kurvenäste, von denen der eine im langwelligeren Ultraviolett sehr steil abfällt. Von den genannten drei Absorptionskurven gehören also die von Bromwasserstoff und die letztgenannte von Brom zu der Klasse von Absorptionskurven, die darauf schliessen lässt, dass das absorbierte Licht chemische Veränderung verursacht, während die im äussersten Ultraviolett liegende Absorptionskurve von Brom zu der Klasse gehört, bei der absorbierte Lichtenergie in Wärmeenergie übergeführt wird.

Am einfachsten liegt der Fall bei der Reaktion im Glas. Durch Glas durchgelassenes Licht wird nur von Brom in der steil bei 334 $\mu\mu$ abfallenden Kurve absorbiert. Man wird demgemäss hier Bildung von Bromwasserstoff erwarten müssen, was der Versuch bestätigt.

In Uviolglas wird ausser der eben besprochenen Absorption des Broms noch — in einer ebenfalls steil abfallenden Kurve — Absorption von Bromwasserstoff sich zeigen, die auch in chemische Energie übergehen wird. Der nur noch sehr schwach erfolgenden Absorption des Bromwasserstoffs oberhalb 254 $\mu\mu$ entsprechend liegt der Endzustand dann bei geringer Zersetzung.

In Quarz endlich wird ausser diesen beiden auch noch die Absorptionskurve des Broms im äussersten Ultraviolett zu beachten sein. Absorbiertes Licht dieser Wellenlängen wird aber — der Gestalt dieser Bromabsorptionskurve nach — nicht in chemische Energie übergeführt werden. Die Tendenz zur Bildung wird daher dieselbe bleiben wie in Glas und Uviolglas, dagegen steigt die Zersetzungsgeschwindigkeit ganz bedeutend gegen die in Uviolglas, entsprechend der bedeutend grösseren Intensität des absorbierten Lichtes, und wenn sich schon in Uviolglas durch die auftretende schwache Zersetzung eine Zurückdrängung der Bildung im Gleichgewicht bis auf etwa 80 % beobachten liess, so wird bei der über tausendmal grösseren Zersetzungsgeschwindigkeit in Quarz die Gegenreaktion der Bildung völlig zurückgedrängt werden, und es ist daher verständlich, wenn der Gleichgewichtszustand in Quarz bei vollständiger Zersetzung liegt.

3. Chlorwasserstoff und Chlor.

Die Verhältnisse liegen hier am einfachsten. Chlor und Chlorwasserstoff zeigen beide Absorptionskurven, die chemischen Umsatz des absorbierenden Stoffes erwarten lassen. In Glas und Uviolglas zeigt nur Chlor Absorption, so dass hier die Bildung bis 100 % verständlich ist, während in dem vom Quarz durchgelassenen Lichte sich auch Chlorwasserstoff sehr schwach an der Absorption beteiligt. Der Form der Absorptionskurve des Chlorwasserstoffs entsprechend, wird auch hier eine, wenn auch nur sehr geringe, chemische Änderung auftreten, was in der Lage des Gleichgewichts bei 0·4 % Zersetzung zum Ausdruck kommt.

Zusammenfassung.

1. Die Einwirkung des Lichtes auf die gasförmigen Systeme Jodwasserstoff, Bromwasserstoff, Chlorwasserstoff und ihre Komponenten führt in allen drei Fällen zu von beiden Seiten her erreichbaren stationären Zuständen.

2. Die Lage dieser „photochemischen Gleichgewichte" wurde für jedes System in drei verschiedenen Spektralgebieten untersucht.

3. Die Absorption der Halogenwasserstoffe und der Halogene im Ultraviolett wurde in Abhängigkeit von der Schichtdicke ermittelt.

4. Unter Berücksichtigung des Verlaufs der Absorptionskurven mit zunehmender Schichtdicke konnten Schlüsse auf die Lage der photochemischen Gleichgewichte in den verschiedenen Wellengebieten gezogen werden.

Göttingen, Photochemische Abteilung des Instituts für physikal. Chemie.
November 1915.

Thermostat zur Polarisation insbesondere während der Zuckerinversion bei höheren Temperaturen.

Von

Theodor Paul.

(Mitteilung aus dem Laboratorium für angewandte Chemie an der Universität München.)

(Mit 4 Figuren im Text.)

(Eingegangen am 1. 9. 16.)

1. Zweck des Thermostats.

Die Zuckerinversion hat sich als ein sehr brauchbares und zuverlässiges Hilfsmittel zur Bestimmung der Wasserstoffionenkonzentration in wässerigen und wässerig-alkoholischen Lösungen erwiesen. Insbesondere haben die von J. E. Trevor[1]) und W. A. Smith[2]) im Ostwaldschen Laboratorium ausgeführten Untersuchungen gezeigt, dass man auch sehr kleine Wasserstoffionenkonzentrationen mit genügender Genauigkeit messen kann, wenn man die Inversion bei der Siedetemperatur des Wassers ausführt. Wir haben uns bei den Bestimmungen des Säuregrades des Weins und bei anderen auf dem Gebiete der Wein- und Nahrungsmittelchemie liegenden Untersuchungen[3]) mit grossem Vorteil dieser Methode bedient, jedoch war es nötig, wegen der schon unterhalb $+100^0$ beginnenden Bräunung und Trübung des Weines mit der Temperatur wesentlich herabzugehen. Wir wählten hierzu die Temperatur $+76^0$, die ungefähr der Siedetemperatur des Tetrachlorkohlenstoffs und des Alkohols entspricht, mit denen die Thermostaten als

[1]) Über die Messung kleiner Dissociationsgrade, Zeitschr. f. physik. Chemie **10**, 321 (1892).

[2]) Über die stufenweise Dissociation zweibasischer organischer Säuren, Zeitschr. f. physik. Chemie **25**, 144 und 193 (1898).

[3]) Th. Paul u. Ad. Günther, Untersuchungen über den Säuregrad des Weines auf Grund der neueren Theorien der Lösungen; Arbeiten aus dem Kaiserlichen Gesundheitsamte **23**, 1—72 (1905); Dieselben, Der Säuregrad verschiedener deutscher Weine und seine Beeinflussung durch Zusatz von Wasser und Salzen; ebenda **29**, 1—53 (1908); Th. Paul, Die Entsäuerung des Weines mit kohlensaurem Kalk (Chaptalisieren), Zeitschr. f. Elektrochemie **21**, 542—558 (1915); Derselbe, Beziehung zwischen saurem Geschmack und Wasserstoffionenkonzentration, Ber. d. d. chem. Ges. Jahrg. 1916, 2124—2137.

Siedeflüssigkeiten beschickt wurden. Bei vielen Versuchen kommt man jedoch mit dieser einen Temperatur nicht aus, da bei sehr kleinen Säuregraden die Inversion zu langsam und bei den grösseren zu schnell verläuft. Infolgedessen sah ich mich veranlasst, einen Thermostat zu konstruieren, in welchem man die Inversionstemperatur beliebig wechseln kann. Ausserdem erschien es wünschenswert, die Beobachtungsröhre mit der Inversionsflüssigkeit im Thermostat unterzubringen und diesen mit dem Polarisationsapparat so zu verbinden, dass man imstande ist, den Inversionsvorgang fortlaufend zu messen. Dies gewährt den Vorteil, dass man sehr viel Arbeit und Zeit erspart und die Bestimmung mit viel grösserer Genauigkeit ausführen kann.

Hierbei müssen insbesondere folgende Bedingungen erfüllt sein:

1. Die Beobachtungsröhre mit der Versuchsflüssigkeit muss in kurzer Zeit auf die Inversionstemperatur gebracht und diese innerhalb weniger $^1/_{100}{}^0$ eingehalten werden. Ein Temperaturunterschied von $0{\cdot}1^0$ verursacht z. B. bei $+76^0$ bereits einen Fehler von ungefähr $1^0/_0$.

2. Das Material der Beobachtungsröhre darf von den Inversionsflüssigkeiten nicht angegriffen werden, damit diese keine Veränderung erleiden. Da auch die widerstandsfähigsten Glassorten diese Bedingung bei höheren Temperaturen nicht in genügendem Masse erfüllen, so liess ich die Beobachtungsröhre, soweit sie mit diesen Flüssigkeiten in Berührung kommt, aus durchsichtigem Quarzglas oder chemisch reinem Silber und die beiderseitigen Verschlussplatten aus Bergkristall herstellen.

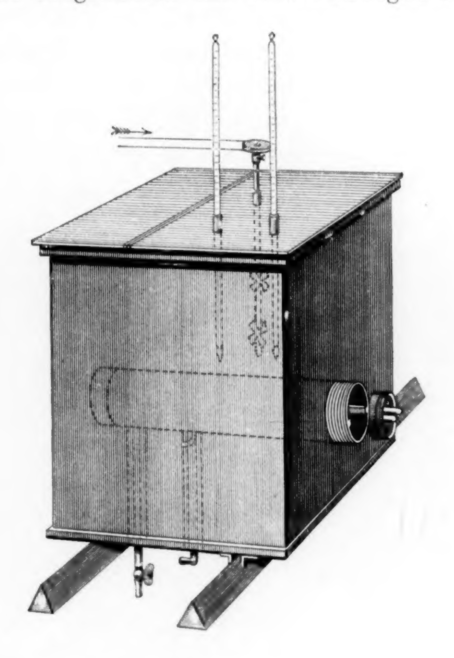
Über eine mit dem Polarisationsapparat kombinierte heizbare Vorrichtung zur Ablesung und Beobachtung des Drehvermögens bei konstanter Temperatur hat u. A. vor einigen Jahren Emil Abderhalden[1]) berichtet. In diesem Apparat, der in erster Linie zur Beobachtung der Fermentwirkung auf ein optisch-aktives Substrat bei $+37^0$ bestimmt ist, liegen die Beobachtungsröhren in einem Heissluftthermostat. Für den vorliegenden Zweck kann aus den angegebenen Gründen nur ein mit heissem Wasser oder einer anderen Flüssigkeit gefüllter Behälter in Frage kommen. Da der von mir konstruierte Thermostat ein allgemeineres Interesse hat, zumal er auch für andere Polarisationsversuche bei beliebigen Temperaturen dienen kann, so soll er an dieser Stelle ausführlich beschrieben werden.

2. Beschreibung des Thermostats.

Der Thermostat, der in Fig. 1 allein und in Fig. 2 in Verbindung mit dem Polarisationsapparat abgebildet ist, passt sich in seiner äusseren

[1]) Hoppe-Seylers Zeitschr. f. physiolog. Chemie **84**, 300 (1913).

Form und Grösse im wesentlichen dem Apparat an, den H. Landolt[1]) zur Polarisation von Stoffen in erhitztem oder in geschmolzenem Zustande konstruiert hat. Er besteht aus einem viereckigen Nickelblechkasten, der im Innern 115 mm lang, 100 mm breit und 120 mm hoch ist und ungefähr 1400 ccm Wasser fasst. Der Deckel besteht aus zwei Teilen, von denen der grössere den Rührer mit zwei schiffschraubenähnlichen Flügelrädern und zwei Öffnungen für die Thermo-



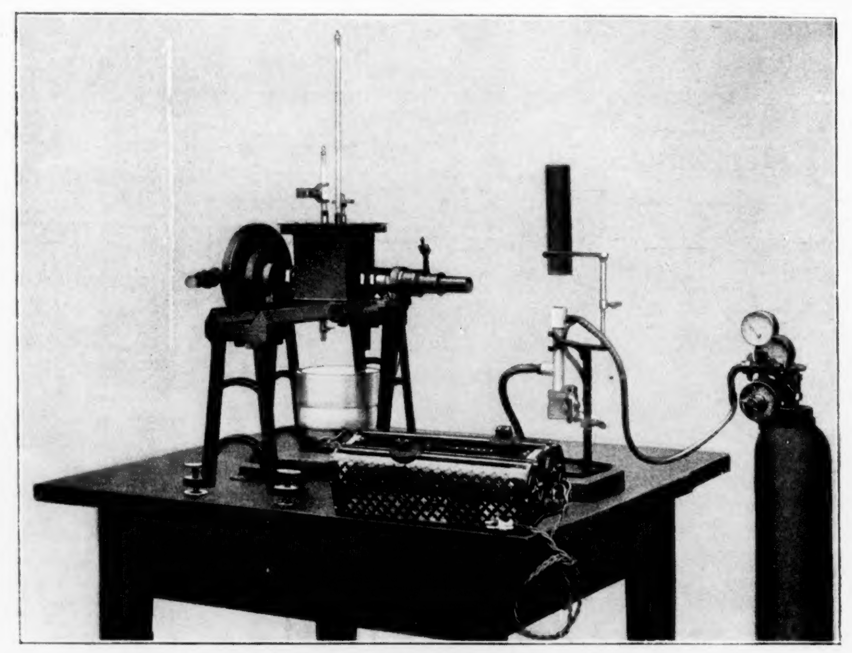
Thermostat zur Polarisation und Zuckerinversion
(nach Th. Paul)
Gesamtansicht des Thermostats

Fig. 1.

meter trägt. Als Wärmeschutz diente anfangs eine den ganzen Kasten umgebende Holzverkleidung. Da das Holz jedoch beim starken Austrocknen leicht reisst und überdies beim Hantieren mit den Flüssigkeiten aufquillt und schadhaft wird, wurde diese Holzverkleidung wieder entfernt und nur auf dem Deckel belassen. Wenn die Metallflächen blank gehalten werden, ist die Wärmeausstrahlung auch bei Tempera-

[1]) Über eine veränderte Form des Polarisationsapparates für chemische Zwecke. Ber. d. d. chem. Ges. Jahrg. 1895, 3102–3104.

turen bis zu $+100^0$ nicht sehr erheblich. Es empfiehlt sich jedoch, die Stopfbüchsen auf beiden Seiten des Apparates mit Schutzkappen aus Pappe zu versehen, aus denen beiderseitig die röhrenförmigen Stopfbüchsenkernstücke etwas hervorragen. Die Erwärmung des Wassers geschieht mit Hilfe einer seitlich in den Kasten eingebauten elektrischen Heizvorrichtung, die an die Kraft- oder Lichtstromleitung des Laboratoriums angeschlossen wird. Bei der Bestellung des Apparates ist die



Thermostat zur Polarisation und Zuckerinversion
(nach Th. Paul)
Polarisationsapparat mit Thermostat

Fig. 2.

Art des Stromes und dessen Spannung anzugeben. Die Regelung des Stromes wird mit einem Rheostat (vgl. Fig. 2) vorgenommen, der je eine Spule aus starkem und feinem Draht enthält, so dass die Temperatur sehr genau eingestellt werden kann.

Die Beobachtungsröhre (Fig. 3) besteht, wie schon angedeutet wurde, aus durchsichtigem Quarzglas oder chemisch reinem Silber. Die Quarzglasröhre bietet den Vorteil, dass sie durchsichtig ist, und dass man infolgedessen das Auftreten von Trübungen, Verfärbungen oder

sonstigen Veränderungen der Polarisationsflüssigkeit gut wahrnehmen kann. Der Ausdehnungskoeffizient des Quarzglases ist so geiing, dass man die Verlängerung der Röhre beim Erwärmen vollständig vernachlässigen kann. Er beträgt für 1^0 nur 0·00000054, d. h. eine Beobachtungsröhre von 100 mm Länge wird beim Erwärmen von 0^0 auf $+ 100^0$ nur um 0·0054 mm länger, so dass der Versuchsfehler nur 0·005 $^0/_0$ ausmacht. Bei Silber mit einem Ausdehnungskoeffizienten von 0·00002 beträgt er 0·2 $^0/_0$, steht also auf der Grenze des Messbaren. Die Befestigung der Beobachtungsröhre im Thermostat machte anfangs einige Schwierigkeiten, da einmal der Abschluss nach aussen auch bei höheren Temperaturen vollkommen wasserdicht sein und ausserdem die Möglichkeit bestehen muss, dass die Röhre leicht herausgenommen und ein-



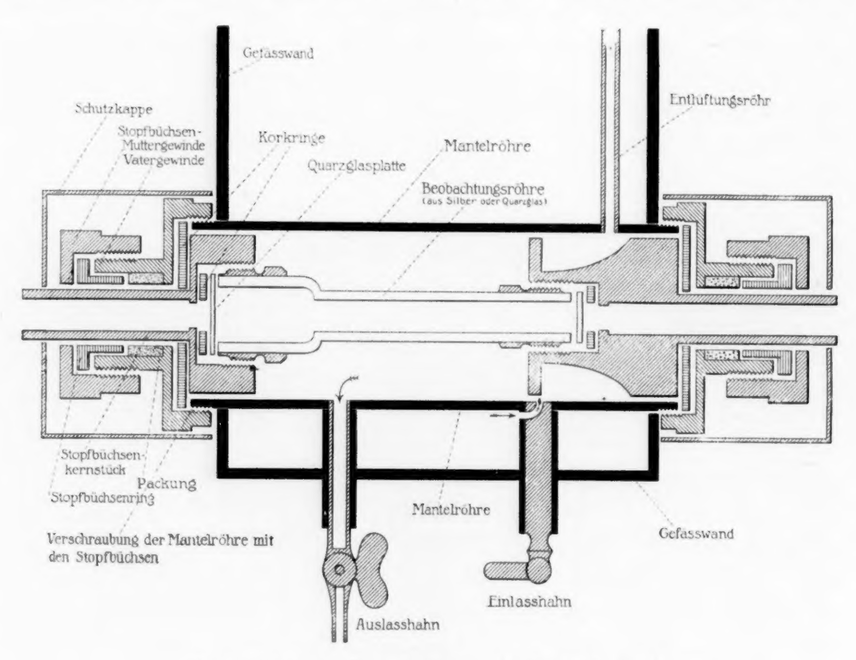
Gesamtansicht der Beobachtungsröhre mit den beiden Stopfbüchsen und Verschraubungen

Fig. 3.

gesetzt werden kann. Nachdem verschiedene Anordnungen versucht worden waren, hat sich eine Einrichtung als zweckmässig erwiesen, die als einer der wichtigsten Bestandteile des Thermostats in Fig. 4 so eingehend abgebildet ist, dass sie hier nur in ihren Grundzügen beschrieben zu werden braucht. Die Beobachtungsröhre mit ihren beiderseitigen Verschraubungen liegt in der Mantelröhre, einer starkwandigen Messingröhre, welche in die gegenüberliegenden Querwände des Kastens hart eingelötet ist und an beiden Seiten ein Stück herausragt. Der Verschluss nach aussen wird durch Stopfbüchsen in der Weise bewirkt, dass deren röhrenförmige Kernstücke die Verlängerungen der beiderseitigen Verschraubungen der Beobachtungsröhre bilden, während die übrigen Teile die Stopfbüchsen mit zwei massiven Verschraubungen an den aus dem Kasten hervorragenden Enden der Mantelröhre befestigt sind. Auf diese Weise wird erreicht, dass sich die Beobachtungsröhre in ihrer Längsrichtung frei bewegen kann, und dass auch bei hohen Temperaturen eine vollständige Abdichtung gewährleistet ist. Durch die unter dem Boden des Thermostats angebrachten Hähne wird das Wasser nach dem Einbringen der Beobachtungsröhre in die Mantelröhre eingelassen und nach Beendigung des Versuches entfernt. Die Aussenluft kann

hierbei durch die nach oben führende Entlüftungsröhre aus- und einströmen.

Im Innern der Mantelröhre sind an zwei wagerecht gegenüberliegenden Stellen Nasen angebracht, die von einem Ende des Rohres bis zum anderen reichen und in die Nuten passen, die in den äusseren Rand der beiderseitigen Verschlußstücke der Beobachtungsröhren eingeschnitten sind. Dadurch wird erreicht, dass Letztere nach dem Ein-



Thermostat zur Polarisation und Zuckerinversion
(nach Th. Paul)
Senkrechter Schnitt durch den unteren Teil des Thermostats und durch die Beobachtungsröhre mit den beiden Stopfbüchsen und Verschraubungen

Fig. 4.

schieben in die Mantelröhre gegen Drehung und damit vor Beschädigungen geschützt ist, wenn die Verschlußschrauben der Stopfbüchsen mit dem Schraubenschlüssel angezogen werden. Beim Einschieben der Beobachtungsröhre müssen die Nuten der beiderseitigen Verschlußstücke paarweise in einer durch die Längsachse gelegten Ebene liegen. Dies lässt sich nach dem Füllen und Verschliessen der Beobachtungsröhre durch Anziehen und Lockern ihrer Verschlußschrauben ermöglichen. Damit diese nachträglichen Drehungen auf ein Mindestmass (höchstens

$12^1/_2{}^0$) beschränkt bleiben, sind auf jeder Verschraubung 8 Nuten angebracht. Wenn zwischen die Quarzglasplatten und die Metallschrauben starke Korkringe (nicht Gummiringe, welche beim Erhitzen auf die Dauer nicht genügend elastisch bleiben) gelegt werden, so ist erfahrungsgemäss eine nachträgliche Drehung bis zu $12^1/_2{}^0$ ohne nachteiligen Einfluss auf die Haltbarkeit und Dichtigkeit des Abschlusses.

Es muss ferner dafür Sorge getragen werden, dass die Dichtigkeit dieses Verschlusses gewährleistet bleibt, obwohl sich wässerige Lösungen beim Erhitzen von Zimmertemperatur bis auf $+100^0$ um etwa $4{\cdot}2^0/_0$, also nicht unbeträchtlich ausdehnen. Bei Anwendung der Patentbeobachtungsröhren der Firma Franz Schmidt & Haensch in Berlin lässt sich dies vollkommen erreichen, da diese Röhren an einem Ende erweitert sind, so dass eine in diese Erweiterung eingeschlossene Luftblase beim Ausdehnen der Flüssigkeit zusammengedrückt werden kann. Die Röhren und die Verschraubungen sind kräftig genug gebaut, um den auch dann noch auftretenden, aber wesentlich geringeren Überdruck auszuhalten.

Es erwies sich als notwendig, den Thermostat, der mit Wasser gefüllt mehrere Kilogramm wiegt und während der Bewegung des Rührers Erschütterungen ausgesetzt ist, nicht am Polarisationsapparat selbst zu befestigen, sondern auf einem besonderen, mit zwei Schienen versehenen, sehr kräftig gebauten Eisengestell aufzustellen. Die Anordnung der Apparate ist aus Fig. 2 ersichtlich. Die Schienen haben den Vorteil, dass der Thermostat beim Einsetzen oder Herausnehmen der Beobachtungsröhre nach der Seite geschoben und wieder eingeführt werden kann, ohne dass eine bemerkbare Änderung seiner Lage zur optischen Achse des Polarisationsapparates eintritt. Es empfiehlt sich, zwischen dem Boden des Thermostats und den dort befindlichen Lagern für die Schienen Glimmerplatten anzubringen, um die Wärmeleitung vom Thermostat nach den Schienen tunlichst zu vermindern.

3. Handhabung des Thermostats.

Zunächst wird der Thermostat bis zu einer im Innern angebrachten Marke, welche etwa 13 mm vom oberen Rande entfernt ist, mit destilliertem Wasser gefüllt und der Rührer in Bewegung gesetzt. Sein Antrieb erfolgt nach meinen Erfahrungen am besten durch eine Wasserturbine. Diese haben vor den Elektromotoren den Vorzug, dass sie viel gleichmässiger laufen und bei kleinen Hindernissen nicht so leicht stehen bleiben. Die Verbindung mit dem Rührer wird durch einen einfachen Bindfadenschnurlauf bewirkt. Da das Erwärmen des Wassers auf höhere

Temperaturen wegen dessen hoher spezifischer Wärme mit Hilfe der elektrischen Heizvorrichtung ziemlich lange Zeit beansprucht, empfiehlt es sich, das Wasser vorher in einem besonderen Gefäss (sehr gut eignet sich hierzu eine Kaffeekanne aus emailliertem Eisenblech) auf dem Gasbrenner zu erhitzen und den elektrischen Strom nur zur Konstanthaltung der Temperatur zu benutzen. Nun füllt man die Beobachtungsröhre mit der Versuchsflüssigkeit bis auf eine in der Erweiterung zu belassende Luftblase und verschliesst sie. Hierbei ist darauf zu achten, dass die Nuten der beiderseitigen Verschraubungen paarweise in einer durch die Längsachse gelegten Ebene liegen. Dann befestigt man auf einem der beiden Stoffbüchsenkernstücke die Stopfbüchse, führt die Beobachtungsröhre in das Mantelrohr ein, setzt auf der anderen Seite die Stopfbüchse auf, zieht auf beiden Seiten die Verschraubungen der Mantelröhre mit den Stopfbüchsen mittels eines Schraubenschlüssels fest an, schiebt den Thermostat auf den Schienen in die richtige Lage zum Polarisationsapparat und lässt durch den Einlasshahn das Wasser in die Mantelröhre einströmen. Damit durch die Erwärmung der Beobachtungsröhre die Temperatur des Thermostats nicht zu weit unter die Versuchstemperatur sinkt, wird er vorher etwas höher erhitzt. Diese Erhöhung richtet sich nach der Versuchstemperatur; bei $+90^0$ beträgt sie etwa 2^0. Bei einiger Übung lässt es sich leicht erreichen, dass der Thermostat nach dem Öffnen des Einlasshahnes gerade die Versuchstemperatur annimmt. Vom Zeitpunkt des Einlassens des Wassers in die Mantelröhre an wird die Beobachtungszeit gerechnet. Er ist infolgedessen im Versuchsprotokoll zu bemerken; am besten ist es, gleichzeitig eine besondere Uhr mit Sekundenangabe (sogen. Rennuhr) in Tätigkeit zu setzen. Während der Beobachtungen ist die Stromstärke mit Hilfe des Rheostats so zu regeln, dass die Versuchstemperatur innerhalb weniger $^1/_{100}{}^0$ eingehalten wird.

Besondere Sorgfalt erfordert die Messung der Temperatur. Bei den Inversionsversuchen kommt es infolge des hohen Temperaturquotienten der Inversionsgeschwindigkeit und der beträchtlichen Änderung des Umrechnungsfaktors bei der Berechnung der Wasserstoffionenkonzentration in absolutem Masse nicht nur auf das Konstanthalten der Temperatur, sondern auch auf deren absolute Höhe an. Deshalb benutzt man zu den Ablesungen am besten ein in $^1/_{20}{}^0$ eingeteiltes Thermometer und liest die Temperatur auf $^1/_{100}{}^0$ ab. Da bei so genauen Messungen die Korrektur für den herausragenden Faden Schwierigkeiten macht, habe ich bei der Firma Dr. Siebert & Kühn, Instrumentenfabrik in Cassel, besondere Thermometer für Abschnitte von je 11^0 anfertigen lassen. Diese

Laboratorium für angewandte Chemie, Universität München.

Bestimmung des Säuregrades ($H^{\cdot}$-Ions) durch uckerinversion und Polarisation bei der Inversionstemperatur. № ....

usgeführt von .... Datum: ....

1. **Versuchsflüssigkeit:** ....
2. **Beschreibung des Versuches:** ....
....
3. **Benutzte Apparate:** a) Beobachtungsröhre ...... b) Thermostat ...... c) Polarisationsapparat ......
4. **Länge der Beobachtungsröhre:** ...... mm **Inversions- und Polarisationstemperatur:** ...... °

5. **Nullpunktsbestimmung** bei ......° (Beobachtungsröhre ist mit Wasser gefüllt)			6. **Abgelesene Anfangsdrehung der Rohrzuckerlösung** bei ......°	7. **Drehungswinkel der Versuchsflüssigkeit** vor dem Zuckerzusatz bei ......°
Einzelablesungen Anfang	Einzelablesungen zu Ende des Versuchs	Angenommenes Mittel	Einzelablesungen	Einzelablesungen
....	....	....	....	....
....	....	....	....	Mittel: ....
....	....		....	Korrektur für die Verdünnung durch Auflösen des Zuckers (W korr.) = ... °
Mittel:	Mittel:		Mittel:	

8. **Anfangsdrehungswinkel der Rohrzuckerlösung** R = ...°	9. **Berechnete Enddrehung** $E = R(0{\cdot}4416 - 0{\cdot}00506\,.\,t)$ = ...°	10. **Relative Anfangskonzentration des Zuckers** in Kreisgraden C_0 (d. h. $R - E$) = ...°

11. **Zeitpunkt des Einlassens des Wassers in die Mantelröhre** = ...

Nr. der Konstanten	Beobachtungszeit Min.	Beobachtungszeit Sek.	Inversionsdauer in Minuten = δ	Temperatur	Abgelesene Drehung: Einzelbeobachtungen	Abgelesene Drehung: Mittel	Abgelesene Drehung in Rubrik 6 minus Nullpunkt u. minus W korr.	Relative Konzentration des Zuckers $C\delta$ = Wert in Rubrik 7 minus E	$k_1 = \frac{\log C_0 - \log C\delta}{0{\cdot}4343\,.\,\delta}$ $k.10^3$ beob.	k_1 $k.10^3$ korr.	$k_2 = \frac{\log C\delta_1 - \log C\delta_2}{0{\cdot}4343\,(\delta_2 - \delta_1)}$ $k_2.10^3$ beob.	k_2 $k_2.10^3$ korr.	Bemerkungen
1	2		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13

12. **Umrechnungsfaktor für 1 mg $H^{\cdot}$-Ion in 1 Liter bei** ......° = ...
13. **Endergebnis: Die Versuchsflüssigkeit enthält** .... **mg-Ion $H^{\cdot}$ in 1 Liter.**

Schema für die Aufzeichnung der Versuchsergebnisse.

Firma liefert Thermometer für die Temperaturabschnitte — 0·5 bis + 10·5°, + 9·5 bis 20·5°, + 19·5 bis + 30·5° und so fort bis + 89·5 bis 100·5°. Die Thermometer besitzen ausserdem eine Hilfsteilung bei + 100°, so dass man jederzeit in der Lage ist, durch Eintauchen in strömenden Wasserdampf unter Berücksichtigung des Barometerstandes selbst zu prüfen, ob das Instrument die richtige Temperatur anzeigt. Die Abmessungen dieser Thermometer, welche auf Wunsch mit Prüfungsschein von der Technischen Reichsanstalt in Berlin-Charlottenburg und mit einer sehr zweckmässig konstruierten Ableselupe geliefert werden, sind so gewählt, dass, wenn die abzulesenden Temperaturgrade nur wenige Millimeter aus dem Tubus des Thermostatdeckels hervorragen, das Quecksilbergefäss und der Quecksilberfaden bis auf ein kurzes Stück, dessen Temperatur nur wenige Grade von der Versuchstemperatur abweicht, in das Wasser des Thermostats eintauchen. Es ist zweckmässig, neben diesem „Ablesethermometer" noch ein zweites, in ganze Grade eingeteiltes Hilfsthermometer zu benutzen, für welches ein zweiter Tubus am Deckel angebracht ist.

Nach Beendigung des Versuchs wird der Einlasshahn geschlossen, das in der Mantelröhre befindliche Wasser durch den Auslasshahn entfernt, die Verschraubung der Mantelröhre mit der Stopfbüchse auf der einen Seite gelöst und die Beobachtungsröhre nach der anderen Seite herausgezogen.

4. Aufzeichnung der Versuchsergebnisse bei Zuckerinversionsversuchen.

Bei der Bestimmung des Säuregrades ($H^{\cdot}$-Ions) durch Zuckerinversion ist eine grössere Anzahl von Aufzeichnungen in bestimmter Reihenfolge nötig, so dass es wünschenswert erschien, hierfür ein Schema aufzustellen. Da dieses Schema, nach welchem in meinem Laboratorium die Bestimmungen ausgeführt werden, auch für weitere Kreise von Interesse sein dürfte, soll es hier mit abgedruckt werden (vgl. S. 753).

5. Schlussbemerkungen.

Der vorstehend beschriebene Thermostat wird mit Zubehör (Beobachtungsröhren aus durchsichtigem Quarzglas oder chemisch reinem Silber, Untergestell und Rheostat) von der Firma Franz Schmidt & Haensch, Optische und mechanische Werkstätten, Berlin S 42, Prinzessinnenstrasse 16, in den Handel gebracht.

Mit diesem Thermostat wurden in meinem Laboratorium die Inversionskonstanten verschiedener Säuren in wässerigen und wässerig-alko-

holischen Lösungen für eine Anzahl Temperaturen sehr sorgfältig bestimmt, so dass man mit Hilfe der so gewonnenen Umrechnungsfaktoren imstande ist, aus den Inversionskonstanten der Versuchsflüssigkeiten die Wasserstoffionenkonzentration in absolutem Masse zu berechnen. Über diese Messungen, sowie andere hierher gehörige Fragen soll in einer weiteren Abhandlung berichtet werden.

Bei diesen Untersuchungen wurde ich von meinem Assistenten Herrn Karl Mündler auf das beste unterstützt, wofür ich ihm meinen verbindlichsten Dank ausspreche.

Landhaus Klosterhof zu Lorenzkirch bei Strehla (Elbe)
am 24. August 1916.

Notiz zu der Abhandlung: „Das System Phosphor im Lichte der Theorie der Allotropie"[1].

Von

A. Smits und S. C. Bokhorst.

(Eingegangen am 15. 8. 16.)

Wir wollen mit ein paar Worten auf dasjenige zurückkommen, was am Schlusse des 15. Kapitels obengenannter Abhandlung aufgeführt worden ist. So wurden dort die Sublimationswärmen verschiedener Körper miteinander verglichen in der Voraussetzung, dass, wie es praktisch immer der Fall, diese Wärmegrösse keine merkliche Temperaturfunktion ist. Es stellte sich dabei heraus, dass der violette Phosphor eine extrem hohe molekulare Sublimationswärme besitzt, welches in vollem Einklang mit der Theorie der Allotropie steht, weil die Verdampfung des violetten Phosphors mit einer starken chemischen Umwandlung verbunden sein muss.

Wir unterliessen aber, noch dabei zu bemerken, dass der abnormal hohe Betrag der molekularen Sublimationswärme auch zutage tritt, wenn man den Quotient $\frac{Q}{T}$ berechnet. — Le Chatelier hat nämlich gezeigt, dass man die Troutonsche Gleichung auch auf die Sublimationswärme übertragen kann, und dass, wenn man diese Wärme durch die absolute Sublimationstemperatur dividiert, ungefähr die Zahl **30** erhalten wird.

Also:
$$\frac{Q_{s.g.}}{T} = 30.$$

Die molekulare Sublimationswärme ist hier 25·839 kg/Kal. — Die Sublimationstemperatur lässt sich leicht berechnen aus der Gleichung:

$$T \ln p = -\frac{Q_{s.g}}{R} + CT,$$

wenn wir $p = 1$ setzen.

Es ist dann:

---

[1]) Zeitschr. f. physik. Chemie **91**, 249 (1916).

$$T = \frac{\frac{Q_{s.g.}}{R}}{C} = \frac{13050}{18 \cdot 889} = \mathbf{690 \cdot 9^0},$$

und:
$$\frac{Q_{s.g.}}{T} = \frac{25 \cdot 839}{690 \cdot 9} = \mathbf{37 \cdot 4}.$$

Schliesslich machen wir von dieser Gelegenheit Gebrauch, darauf hinzuweisen, dass S. 310 unter **2** steht: $Q_{L.G.} = 16 \cdot 35$ kg/Kal. statt: $Q_{LG_0} = 16 \cdot 35$ kg/Kal.

Amsterdam, Anorg.-Chem. Laboratorium der Universität.
10. Juni 1916.

Bücherschau.

Handbuch der Radiologie unter Redaktion von E. Marx. III. Band. Leipzig, Akadem. Verlagsgesellschaft m. b. H., 1915.

Der überaus stattliche Band III des Handbuches der Radiologie ist erschienen. Der Inhalt des 618 Seiten starken Bandes ist so reichhaltig, dass wir ihn nur kurz besprechen können. Der Band zerfällt äusserlich in zwei getrennte Teile: 1. die „Glimmentladung" und „positive Säule", die in R. Seeliger und E. Gehrke ihre geschickten Bearbeiter gefunden haben, 2. die „Lichtelektrizität", die von W. Hallwachs meisterhaft behandelt ist. — E. Gehrke bespricht zunächst die Entladungserscheinungen in verdünnten Gasen, insbesondere die Kathodenstrahlen, die Kanalstrahlen, die Striktionskathodenstrahlen, die Anodenkanalstrahlen usw., gibt dann eine kurze Theorie der Glimmentladung und schliesst dann mit der Potentialverteilung in der Entladungsbahn. Dann wendet er sich den Entladungserscheinungen in Gemischen von Gasen und Dämpfen zu. Die Entstehung der Schichtung und der positiven Strahlen, insbesondere der Anodenstrahlen, der Striktionsanodenstrahlen, der Anodenstrahlen von Salzanoden, die Potentialverteilung in der positive Strahlen aussendenden Entladungsbahn werden erläutert und eine „vermutliche" Wirkungsweise der die Anodenstrahlung hervorrufenden Stoffe wird ausgesprochen. R. Seeliger schildert zunächst die ungeschichtete positive Säule und die Vorgänge in derselben, besonders ihre geometrischen Eigenschaften in Abhängigkeit von Länge und Querschnitt der Entladungsröhren und von äusseren Einwirkungen durch magnetische oder elektrische Felder. Es folgen die elektrischen Eigenschaften der ungeschichteten Säule und die Abhängigkeit des Potentialgradienten der Leitfähigkeit, Ionenkonzentration und Wanderungsgeschwindigkeit von Strom, Druck und Röhrenweite.

In einer Energetik der Säule lernen wir die Energietransformationen kennen, die sich in der positiven Säule abspielen. Die kinetische Energie der geladenen schnell bewegten Teilchen wird in Strahlungsenergie, optischen und thermischen Charakters, verwandelt. Der grösste Teil der in der positiven Säule geleisteten Arbeit wird zur Erwärmung der Rohrwände und des Gases selbst verwendet, ein geringer Teil wird in elektromagnetische Ausstrahlung oder in Stossionisation umgesetzt. Theoretische Betrachtungen über das Zustandekommen der positiven ungeschichteten Säule, ihre Stellung im Glimmstrom und ihre markantesten Eigenschaften, ferner solche über die Art der Ladungskörper, die sich in der Säule bewegen, über das Druckgefälle im Gas senkrecht zu magnetischen und elektrischen Kraftlinien und über die Geschwindigkeit, mit der sich die leuchtende Säule ausbildet, schliessen diesen Abschnitt. Der nächste ist der geschichteten positiven Säule gewidmet: Die Bedingungen für das Zustandekommen der Schichten, ihre geometrischen Eigenschaften, besonders ihre Länge als Funktion der Stromstärke, des Druckes und der Röhrenform und Weite, ebenso ihre elektrischen Eigenschaften werden behandelt. In der Schilderung des „Mechanismus der positiven geschichteten Säule" erkennt man, dass die geschichtete Entladung allmäh-

lich auftritt, dass die Schichtenbildung immer dort anzusetzen pflegt, wo schon vorher räumliche Ladungen vorhanden sind, dass es vorteilhafter ist, die Entladung durch intermittierenden Gleichstrom oder durch Wechselstrom einzuleiten, dass in der geschichteten Säule höchstwahrscheinlich kein zeitig diskontinuierlicher Verlauf der Entladung zu erkennen ist, und dass schliesslich äussere magnetische Felder die Länge der Schichten beeinflussen können. Längere Betrachtungen über die Theorien von Thomson, Stark, Gehrke, Holm und mathematische Ansätze von Walker und Ricke, die der überaus komplizierten Erscheinung der geschichteten Entladung nur in ganz roher Annäherung gerecht werden können, beschliessen das Bild von der geschichteten Entladung. — Aus der Feder E. Gehrkes wieder stammen die nächsten Artikel, in denen in überaus geschickter und lebendiger Weise „die Erscheinungen der Glimmentladung an den Elektroden" behandelt werden. Nach der vorhergehenden Schilderung der Erscheinung des kathodischen Glimmlichts (sog. 3. Schicht) werden die Abhängigkeit seiner Helligkeit, seiner Dimensionen, seiner Stromdichte vom Druck des Gases und von der Stromdichte, ebenso seine Farben und Spektren besprochen. Auch der Zusammenhang des kathodischen Dunkelraumes (sog. 2. Schicht) mit der Stromstärke, dem Gasdruck und dem Kathodenmaterial werden erläutert. Weiter lernen wir die kathodische Kanalstrahlenschicht (sog. 1. Schicht) in Farbe, Umriss und Entstehung kennen. Einflüsse eines magnetischen äusseren Feldes auf die kathodischen Phänomene geben weiteren Aufschluss über die drei genannten Schichten. Ein durch gute Figuren ausgezeichneter Abschnitt ist der technischen Anwendung des Glimmlichts gewidmet. Der „Glimmlichtoszillograph" ist im Gebiete der schnellen Schwingungen ein für Demonstration und Forschung unentbehrlicher Apparat geworden. In der Röntgentechnik werden die Glimmlichtröhren als „Indikatoren" für die Richtung und als „Ventilröhren" als Gleichrichter des Stromes verwandt. Auch als gut wirkender Generator für elektromagnetische Wellen (Glimmlichtgenerator) kann das Glimmlichtrohr verwandt werden. Die Beschreibung der elektrischen Messungen in den kathodischen Lichtgebilden geben uns Aufschluss über den normalen und anomalen Kathodenfall, sowie über die Potentialverteilung in der Nachbarschaft der Kathode. Theoretische Betrachtungen über das Glimmlicht und den kathodischen Dunkelraum auf Grund der Ansichten von Warburg, Stark und Thomson bilden den Schluss dieses Abschnitts. Der folgende beschäftigt sich dann mit den anodischen Lichtgebilden, insbesondere dem „wirklich dunklen" Faradayschen Dunkelraum, dem anodischen Glimmlicht und dem anodischen Dunkelraum. Dem normalen und anomalen Kathodenfall entspricht hier der normale und anomale Anodenfall. Im letzten Artikel „thermische und mechanische Eigenschaften der Elektroden und ihre Nachbarschaft" wird die jedem Experimentator bekannte Temperaturerhöhung der Elektroden, besonders der Kathode (Wärmepol Plückers), der besonderen Eigenschaften des Glimmlichts bei glühenden Elektroden (Edisoneffekt, Mehneltkathode), die allbekannte Zerstäubung der Elektroden und schliesslich der Druck und die mechanische Strömung in dem dunklen Kathodenraum besprochen. Hiermit schliesst der erste Teil des Buches. Für den, der sich in das Gebiet der Entladungserscheinungen hineinfinden will, gibt es kein orientierenderes Buch, für den, der auf diesem Gebiete selbst arbeitet, kein vollkommneres Nachschlagewerk als dies von E. Gehrke und R. Seeliger geschriebene Buch.

Der zweite Teil des Buches behandelt, wie bereits erwähnt wurde, die Licht-

elektrizität von Hallwachs. Die vorliegende Darstellung bietet von vornherein ein besonderes Interesse dadurch, dass der Verfasser zugleich einer der ersten Vorarbeiter in diesem Bereiche physikalischer Forschung gewesen ist und später teils durch eigene Tätigkeit, teils durch seine Anregung auf das erfolgreichste weiter gewirkt hat.

Die erste Beobachtung eines lichtelektrischen Vorganges rührt bekanntlich von Hertz her, sie betrifft die Auslösung des elektrischen Funkens zwischen zwei metallischen Elektroden in Luft durch die Bestrahlung der Kathode mit ultraviolettem Licht. Hallwachs entdeckte die allgemeine Erscheinung, der sich die Hertzsche unterordnen lässt, in der Entladung negativer elektrischer Körper durch ultraviolettes Licht. Der Bericht von Hallwachs geht von diesen jetzt 25 Jahre zurückliegenden Beobachtungen aus, indem er bis zum Jahre 1900 der geschichtlichen Entwicklung folgt und das von diesem Zeitpunkt an Erarbeitete nach sachlichen Gesichtspunkten geordnet darbietet.

Die Ergebnisse bis 1900 lassen sich in folgender Weise kurz zusammenfassen. Die Wirkung des Lichtes erfolgt auf die getroffenen Körper, nicht auf den Gasraum. Die Absorption des Lichtes ist notwendige Bedingung für das Auftreten der lichtelektrischen Wirkung. Die entstehenden Elektrizitätsmengen sind der Lichtstärke proportional. Auch „aus“ dem Körper austretendes Licht, bei Durchstrahlung dünner Schichten, ruft die Wirkung hervor. Ein Zeitverlust oder eine Nachwirkung findet nicht statt. Eine grosse Anzahl von Körpern, auch nicht metallische, sind lichtelektrisch wirksam, von letzteren besonders die phosphoreszierenden. Die Alkalimetalle zeigen eine lichtelektrische Wirkung nicht nur im Ultraviolett, sondern auch im sichtbaren Gebiete. Im lufterfüllten Raume hängt die Stärke des lichtelektrischen Stromes wesentlich von der Potentialdifferenz zwischen der belichteten Fläche und einer vorgeschalteten (Netz-) Elektrode ab. Im Vakuum ist sie vom elektrischen Felde unabhängig. In verdünnten Gasen gibt es ein Maximum des Stromes für einen Druck, der der Feldstärke proportional ist. Die Bahnen der an der Kathode entweichenden negativen Elektrizitätsteilchen sind bei normalem Druck die Kraftlinien des Feldes. Im Vakuum treten an ihre Stelle die Senkrechten zur Kathodenfläche. Man hat den Vorgang im Gase zu scheiden von dem eigentlich lichtelektrischen Prozesse, der sich in unmittelbarer Nähe der Oberfläche der Kathode abspielt und im Endergebnis in der Abscheidung negativer Elektrizität besteht. Die Leitung im Gase ist den allgemeinen Gesetzen unterworfen, die für diese Art der Elektrizitätsbewegung gelten. Der lichtelektrische Vorgang ist bei den Alkalimetallen abhängig von dem Polarisationszustand des erregenden Lichtes; der zur Oberfläche senkrechte elektrische Vektor im Lichtstrahle hat eine wesentlich stärkere Wirkung als der parallele.

Die Deutung des lichtelektrischen Vorganges wurde in hervorragender Weise durch Lenards Entdeckung gefördert, nach der das Licht an der getroffenen Fläche Kathodenstrahlen (freie negative Elektronen) auslöst. Hierdurch ist der Vorgang im Gase endgültig von der primären lichtelektrischen Wirkung getrennt und die neue Frage war die nach dem Zusammenhange zwischen der Absorption des erregenden Lichtes und der Befreiung der negativen Elektronen aus dem Kathodenmaterial. Hier setzen die Arbeiten nach 1900 ein: Eine wesentliche Eigenschaft austretender Elektronen besteht in der Energie, mit der sie aus der Kathode herausfahren. Man misst diese durch die Stärke des angelegten positiven Potentials, das gerade hinreicht, die Strahlen zurückzuhalten; es ist dies Potential

dasselbe, zu dem sich die Kathode von selbst aufladet, wenn man die austretenden Elektronen durch einen geredeten Leiter abfängt. Die Bestimmung dieser „Erstenergie" ist ausserordentlich schwierig, da schwer zu vermeidende Fehlerquellen, wie besonders Elektronenreflexionen, Kontaktpotentialdifferenzen, hineinspielen. Die Erstenergien wachsen wahrscheinlich linear mit der Schwingungszahl des erregenden Lichtes, sind von der Lichtstärke unabhängig, wohl aber abhängig von der Natur der Kathode. Der Grössenordnung nach liegen sie zwischen 0·5 bis 2·3 Volt. Die durch das Licht befreiten Elektronenmengen sind der Lichtstärke proportional. Da der reflektierte Teil des Lichtes an der Wirkung keinen Anteil hat, ist der lichtelektrische Strom nicht auf die auffallende, sondern auf die absorbierte Lichtmenge zu beziehen. („Scheinbare und wahre Lichtelektrizität".) Die Alkalimetalle zeigen dabei die schon erwähnte Eigentümlichkeit, dass der Proportionalitätsfaktor für polarisiertes Licht verschieden ist, je nachdem der elektrische Vektor senkrecht oder parallel zur Einfallsebene schwingt. Im ersteren Falle ist die ausgelöste Elektronenmenge viel geringer. Pohl und Pringsheim fanden, dass in diesem Falle zugleich ein selektives Verhalten der Alkalimetalle vorliegt, der zur Oberfläche senkrecht schwingende Lichtvektor löst zwar mehr Elektronen aus, als es der Lichtabsorption entsprechen würde, aber nur innerhalb eines bestimmten Spektralbereiches, das bei den Alkalimetallen *Rb*, *K*, *Na* verschieden ist. Sehr bemerkenswert ist im allgemeinen die Unabhängigkeit des lichtelektrischen Stromes von der Temperatur.

Auch die Gase zeigen die lichtelektrische Elektronenabspaltung, die hier als einfache Ionisierung zu tage tritt, aber nur für Strahlen des äussersten Ultravioletts (Schumannviolett).

Bei den Metallen besteht eine Beziehung des Lichteffekts zum Kontaktpotential, nach der im allgemeinen die elektropositiven Metalle stärker und durch langwelligeres Licht erregbar sind, auch die Erstenergien sind im ganzen für die positiven Metalle die höheren. Doch sind diese Regeln nicht ausnahmslos gültig.

In der Luft nimmt die lichtelektrische Erregbarkeit einer Metalloberfläche in der Zeit allmählich ab (lichtelektrische Ermüdung). Als Ursache ist nach Hallwachs die durch den Ozongehalt der Luft herbeigeführte Bildung von H_2O_2 an dem Metalle anzusehen. Auch im gasverdünnten Raume kommt dem Gase ein wesentlicher Einfluss auf die lichtelektrische Wirkung zu. Hallwachs ist geneigt, diesen Einfluss für entscheidend zu halten; die Anlagerung von Gasmolekülen an die des Metalls macht die letzteren zur Aussendung von Elektronen im Lichte fähig. („Halbchemische" Wirkung des Gases.)

Der von Lenard untersuchte Zusammenhang zwischen Phosphoreszenz und lichtelektrischer Erregung hat zur Theorie der Phosphoreszenz geführt. Das Licht löst hiernach aus den in der phosphoreszierenden Substanz eingelagerten Metallmolekeln, z. B. denen des Kupfers in dem grün phosphoreszierenden $C_a S_2$-Phosphor, Elektronen aus, die bei ihrer Rückkehr die Phosphoreszenz hervorrufen. Die Fluoreszenzerscheinungen sind in gleicher Weise aufzufassen, auch die photochemischen Vorgänge kommen ursprünglich auf Elektronenabspaltung im Licht zurück.

Die Theorien der Lichtelektrizität haben mit drei Haupttatsachen zu rechnen: 1. Die Menge der ausgesandten Elektronen ist der Lichtstärke proportional. 2. Ohne Lichtabsorption gibt es keine lichtelektrische Wirkung. 3. Die Erstenergien wachsen mit zunehmender Schwingungszahl unabhängig von der Intensität.

Diese Grundgesetze sind am einfachsten verständlich unter der Annahme, dass die Energie der austretenden Elektronen aus der des bestrahlenden Lichtes entstammt. Das dritte Gesetz legt eine quantentheoretische Auffassung nahe, indem die Energie eines Lichtquantums ($h\nu$) mit zunehmender Schwingungszahl wächst, bei quantenweiser Aufnahme der Lichtmenge also die Erstenergie der Elektronen zunehmen muss. Schwierigkeiten macht der Umstand, dass die Elektronenemission an sich ein diskontinuierlicher Vorgang ist, insofern sie nur von einer ganz bestimmten zu der Gesamtzahl der vom Licht getroffenen geringen Menge von Metallionen der Kathodenfläche ausgeht. Dies Verhalten würde eher für einen Auslösungsvorgang sprechen, wenn man nicht annehmen will, dass eben nur wenige Moleküle der Oberfläche in jedem Zeitmoment geeignet sind, Lichtenergie in Elektronenenergie umzusetzen. Es sind verschiedene Theorien und Atommodelle vorgeschlagen, die den genannten Tatsachen in vieler Beziehung, aber doch noch nicht vollkommen gerecht werden, wie die von Einstein, Sommerfeld, Lindemann.

Nach einer Übersicht über die Hilfsmittel der lichtelektrischen Untersuchungen werden die praktische Anwendung dieser Erscheinungen, insbesondere zu Photometern, bei Wellendetektoren usw. besprochen.

Eine Übersicht der vom Abschluss des Manuskripts (31. 7. 13) bis zum Ende des Jahres 1913 erschienenen Arbeiten, sowie ein vollständiges Literaturverzeichnis vervollständigen dies mit grossem Fleisse, tiefer Gründlichkeit und grossem pädagogischem Geschicke von Hallwachs geschaffene Werk.

E. Marx hat zur Lichtelektrizität noch einen Anhang mit zugehörigem Literaturverzeichnis geschrieben, der die Entwicklung der Lichtelektrizität von Januar 1914 bis Oktober 1915 umfasst. In ihm werden alle die in dem genannten Zeitabschnitt erschienenen Arbeiten beschrieben, die die zurzeit wichtigsten Fragestellungen des Gebietes behandeln, insbesondere die nach dem Zustandekommen des lichtelektrischen Effektes und nach der Geschwindigkeitsverteilung der lichtelektrischen Elektronen. Im letzten Abschnitt finden wir eine Aufzählung der wichtigsten Anwendungen der bekannten lichtelektrischen Zellen von Elster und Geitel.

Auf der letzten Seite des Bandes findet sich ein Blatt, auf dem die „Errata zu Band II" stehen; es ist praktisch, noch folgende Notiz dazu zu setzen:

S. 588 (2. Abschnitt, 2. Zeile) statt $7{\cdot}7 \, . \, 10^{-7}$ kal. muss es heissen: $7{\cdot}2 \, . \, 10^{-5}$ kal.
S. 159 findet sich ein Übersetzungsversehen: statt glänzender elektrischer Bogenentladung muss es heissen: helle Funkenentladung.

Karl Bergritz (Braunschweig).

Druck von Poeschel Trepte in Leipzig.

Bemerkung.

Die Herren Mitarbeiter erhalten 50 Abzüge ihrer Abhandlungen umsonst eine grössere Anzahl auf Wunsch und gegen Erstattung der Herstellungskosten. Werden mehr als 50 Abzüge gewünscht, so ist dies bereits auf dem Manuskript zu bemerken. Die Manuskripte werden auf einseitig beschriebenen, bezifferten Blättern erbeten, Zeichnungen für etwaige, tunlichst einfach zu haltende Figuren auf besondern Blättern. Kompliziertere Zeichnungen sowie Kurven sind am besten fertig zur photographischen Verkleinerung einzusenden. Buchstaben, Zahlen usw. sind hierbei mit Bleistift zu schreiben. Tafeln auf besonderen Blättern können nur in ganz besonderen Ausnahmefällen beigegeben werden. Für diese ist eine vorherige Anfrage bei der Redaktion erforderlich Zur Erleichterung der allgemeinen Katalogisierung der wissenschaftlichen Abhandlungen erscheint es wünschenswert, wenn am Ende jeder Arbeit deren wichtigste Ergebnisse durch den Verfasser zusammengefasst werden. Bei Literaturzitaten ist die Angabe des Anfangsbuchstabens des Autor-Vornamens sowie die Jahreszahl erwünscht.

Die Herren Mitarbeiter werden höflichst gebeten, Manuskripte druckfertig einzusenden und in den Korrekturbogen nach Möglichkeit solche Änderungen zu vermeiden, die mit Zeilen- oder Seitenumbrechung verknüpft sind. Die Verlagsbuchhandlung trägt die Korrekturkosten nur bis 6 M. pro Druckbogen.

Manuskripte in fremden Sprachen werden auf Kosten des Autors (2 M. für die Druckseite, wobei Tabellen, Diagramme und Figuren mitgerechnet werden) übersetzt. Sie müssen von der Versicherung des Autors begleitet sein, dass sie nicht in englischer, französischer oder italienischer Sprache veröffentlicht sind oder veröffentlicht werden.

Deutsch geschriebene Manuskripte, die einer stilistischen Überarbeitung bedürfen, werden, falls der Autor nicht selbst dafür Sorge tragen will, auf seine Kosten von der Redaktion verbessert; hierfür werden pro Druckbogen 20 M. berechnet.

Im Interesse eines pünktlichen Erscheinens der Hefte können die eingesandten Arbeiten nicht streng in der Reihenfolge ihres Eintreffens veröffentlicht werden; Abhandlungen, deren Umfang drei Bogen überschreitet, sowie solche, denen Abbildungen beigefügt sind, müssen vielmehr nach Massgabe der grössern Herstellungsfrist des Satzes später erscheinen.

Manuskripte, Bücher, deren Besprechung gewünscht wird, sowie Korrekturen sind portofrei an Wilhelm Engelmann, Leipzig, Mittelstr. 2 zu senden.

